

I. *Elfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektrizität;*
von Hrn. Michael Faraday.

(Aus den *Phil. Transact. f. 1838, pt. I*, vom Hrn. Verfasser mitgetheilt. — Die Nachweisungen zu den zehn früheren Abhandlungen findet man in den beiden Registern Bd. XXX und Bd. XXXII.)

§. 18. Ueber Vertheilung (*Induction*).

1. Die Vertheilung, eine Wirkung angränzender Theilchen.

1161. Die Elektrizitätslehre ist gegenwärtig in demjenigen Zustand, in welchem jeder ihrer Theile eine Experimental-Untersuchung verlangt, nicht bloß um neue Erscheinungen zu entdecken, sondern um, was weit wichtiger ist, die Mittel zur Hervorrufung der schon bekannten zu vervollkommen, und demgemäß die ersten Wirkungsprincipien der außerordentlichsten und allgemeinsten Naturkraft genauer zu bestimmen. Denjenigen Physikern, die der Untersuchung mit Eifer, aber auch mit Vorsicht obliegen, das Experiment mit der Analogie verknüpfen, ihren vorgefaßten Meinungen mißtrauen, mehr auf eine Thatsache als auf eine Theorie geben, nicht übereilt verallgemeinern, und, vor Allem, bei jedem Schritt ihre Ansichten durch Ueberlegung und durch Versuche wiederum zu prüfen bereit sind, — solchen Physikern kann kein Zweig der Naturlehre ein schöneres und ergiebigeres Feld zur Entdeckung darbieten, als dieser. Dieß sehen wir zum Ueberflufs an den Fortschritten, welche die Elektrizitätslehre in den letzten dreißig Jahren gemacht hat. Chemie und Magnetologie haben

nach einander ihren überwältigenden Einfluß anerkannt, und wahrscheinlich wird zuletzt eine jede aus den Kräften unorganischer Stoffe entspringende Erscheinung, ja vielleicht die Mehrzahl der mit dem Thier- und Pflanzenleben verknüpften, sich ihr untergeordnet erweisen.

1162. Unter den mancherlei Wirkungen, die man herkömmlich bei der Elektricität unterschieden hat, ist, glaube ich, keine, welche an Wichtigkeit über, oder auch nur neben die sogenannte *Vertheilung* (*Induction*) zu setzen wäre. Sie ist vom allgemeinsten Einfluß bei den elektrischen Erscheinungen, scheint mit jeder derselben verknüpft zu seyn, und hat in Wirklichkeit den Charakter eines ersten, wesentlichen und fundamentalen Princip. Die Kenntniß derselben ist so wichtig, daß wir, glaube ich, ohne ein gründliches Verständniß ihres Wesens, nicht weiter in die Untersuchung der Elektricitätsgesetze vordringen können. Wie dürften wir sonst auch hoffen, die Harmonie und selbst die Einheit des Vorgangs zu verstehen, welcher unzweifelhaft in der Elektricitätserregung durch Reibung, chemischen Proceß, Hitze, magnetischen Einfluß, Verdampfung und selbst durch lebende Wesen vorhanden ist?

1163. Im langen Laufe meiner Experimental-Untersuchungen hat sich mir als allgemeines Resultat stets die Nothwendigkeit aufgedrängt, zwei Kräfte (Elektricitäten) oder zwei Formen (oder Richtungen) Einer Kraft anzunehmen (516. 517), die zu trennen weder bei den Phänomen der statischen Elektricität noch bei dem der strömenden möglich sey. Zugleich ist es mir immer unmöglich erschienen, daß irgend eine Substanz unter den bisher bekannten Umständen mit der einen oder der andern dieser Elektricitäten absolut geladen werden könne, und dieß hat mich wünschen lassen, über die Beziehungsweise der elektrischen Kräfte zu den Körpertheilchen, besonders bei Vertheilungen, auf denen fast alle

übrigen Wirkungen zu beruhen scheinen, eine klarere Ansicht, als mir bisher bekannt, zu erlangen.

1164. Als ich die allgemeine Thatsache entdeckte, dafs Elektrolyte, die im flüssigen Zustande leicht zer-
setzt werden, demselben im starren Zustande vollkom-
men widerstehen (380. 394. 402), glaubte ich einen Weg
zur Einsicht in die Vertheilung und zur möglichen Un-
terordnung vieler verschiedenartiger Erscheinungen unter
Ein Gesetz aufgefunden zu haben. Gesetzt es sey Was-
ser der Elektrolyt. Belegt man eine Eisplatte auf beiden
Seiten mit Platinblech, und verbindet diese Belege mit
einer fortwährenden Quelle der beiden Elektricitäten, so
wird das Eis gleich einer Leidner Flasche geladen. Es
ist eine gewöhnliche Vertheilung, aber kein Strom geht
über. Wird das Eis geschmolzen, so nimmt die Ver-
theilung bis zu einem gewissen Grade ab, weil nun ein
Strom übergehen kann; allein sein Uebergang ist abhän-
gig von einer *besonderen*, mit der Fortführung der Be-
standtheile des Elektrolyten in zwei entgegengesetzten
Richtungen übereinstimmenden, *Anordnung der Theilchen*,
und der Grad der Entladung ist der Menge der ausgeschie-
denen Bestandtheile genau proportional (377. 783). Ob
die Ladung der metallenen Belegung durch eine kräftige
Elektrisirmaschine, eine starke und grofse Volta'sche Bat-
terie oder ein einziges Plattenpaar bewirkt worden, macht
keinen Unterschied im Wesen des Vorgangs, sondern
nur im Grade desselben (360). In jedem Fall erfolgt
eine gewöhnliche Vertheilung, wenn der Elektrolyt starr
ist, und, sobald nicht andere Wirkungen störend ein-
treten, eine chemische Zersetzung, wenn er flüssig ist.
Gewifs ist es von grofser Wichtigkeit Vorgänge in ihren
Extremen zu vergleichen, um uns zu befähigen, das We-
sen einer Wirkung im Zustande der Schwäche zu be-
greifen, die uns vielleicht nur bei gröfserer Stärke hin-
länglich klar ist. Da also in dem Elektrolyten *Verthei-
lung der erste Schritt*, und *Zersetzung der zweite zu*

seyn scheint (wobei die Trennung dieser Schritte durch Hervorrufung des starren oder flüssigen Zustandes in unserer Hand liegt); da die Vertheilung von gleicher Art ist mit der durch Luft, Glas, Wachs oder eine andere Substanz durch eins der gewöhnlichen Mittel bewirkten; und da der ganze Effect in dem Elektrolyten eine Wirkung der in einen eigenthümlichen oder polarisirten Zustand versetzten Theilchen zu seyn scheint, so bin ich zu der Vermuthung geführt worden, dafs die gewöhnliche Vertheilung selbst allemal eine Wirkung *angränzender* (*contiguous*) Theilchen sey, und dafs eine elektrische Wirkung in die Ferne (d. h. die gewöhnliche vertheilende Wirkung) niemals anders als durch vermittelnden Einflufs einer dazwischen liegenden Substanz zu Stande komme.

1165. Meine Achtung vor Aepinus, Cavendish, Poisson und anderen ausgezeichneten Männern, deren Theorien sämmtlich, wie ich glaube, die Vertheilung als eine Wirkung in die Ferne und in geraden Linien betrachten, hat mich lange von der eben aufgestellten Ansicht abgehalten; und obwohl ich lange nach einer Gelegenheit zum Erweise dieser Ansicht suchte, bin und wieder auch direct auf diesen Punkt abzielende Versuche anstellte, z. B. starre und flüssige Leiter, während sie unter Vertheilung standen, im polarisirten Lichte untersuchte (951. 955), so hat mich doch erst seit kurzen die grofse Allgemeinheit des Gegenstandes vermocht, meine Versuche weiter auszudehnen und meine Ansichten zu veröffentlichen. Gegenwärtig glaube ich, dafs die gewöhnliche Vertheilung, statt eine Wirkung der Theilchen oder Massen in die Ferne zu seyn, allemal eine Wirkung angränzender Theilchen ist und aus einer Art von Polarität besteht. Wenn diese Ansicht die richtige ist, so mufs die Feststellung derselben auf den weiteren Fortgang unserer Erforschung des Wesens der elektrischen Kräfte vom grössten Einflufs seyn. Die Verknü-

pfung der elektrischen Vertheilung mit chemischer Zersetzung, so wie der Erregung des Voltaismus mit chemischer Action, die Fortführung der Elemente in einem Elektrolyten, die erste Ursache aller Elektricitäts-erregung, das Wesen und die Verwandtschaft von Leitung und Isolation, von directer und lateraler oder transversaler Wirkung, welche Elektricität und Magnetismus constituirt, so wie viele andere für jetzt mehr oder weniger unbegreifliche Dinge würden alle von ihr afficirt werden, und vielleicht durch ihre Unterordnung unter ein allgemeines Gesetz ihre volle Erklärung finden.

1166. Ich suchte nach einer unzweideutigen Probe meiner Ansicht, nicht blofs in der Uebereinstimmung bekannter Thatsachen mit ihr, sondern in den aus ihr, wäre sie richtig, hervorgehenden Folgerungen, besonders in denen, die mit der Theorie einer Wirkung in die Ferne nicht vereinbar seyen. Eine solche Folgerung schien mir die Richtung der Vertheilung darzubieten. Wäre sie nur in geraden Linien zu bewerkstelligen, so würde diefs, obwohl vielleicht nicht entscheidend, gegen meine Ansicht sprechen; geschähe sie aber auch in krummen Linien, so wäre diefs eine natürliche Folge der Wirkung angränzender Theilchen, und, wie ich glaube, ganz unverträglich mit der, von den bestehenden Theorien angenommenen Wirkung in die Ferne, welche nach allen uns bekannten Thatsachen und Analogien immer in geraden Linien ausgeübt wird.

1167. Wenn ferner die Vertheilung und auch der erste Schritt bei der Elektrolysirung (1164. 949) eine Wirkung angränzender Theilchen ist, so scheint die Erwartung begründet, dafs zwischen ihr und den verschiedenartigen Substanzen, in denen sie ausgeübt wird, eine besondere Beziehung oder Etwas einer für verschiedene Körper specifischen elektrischen Vertheilung Aehnliches vorhanden sey, und wenn das der Fall wäre, würde die Abhängigkeit der Vertheilung von den Körperteilchen

unzweideutig erwiesen seyn. Obwohl diefs in Poisson's und Anderer Theorien niemals angenommen worden ist, so wurde ich doch bald zu Zweifeln an der hergebrachten Meinung veranlaßt, und daher verwandte ich grofse Mühe, diesen Gegenstand einer gründlichen Experimental-Untersuchung zu unterwerfen.

1168. Eine andere, mir immer vorschwebende Frage war die: Ob die Elektrizität wirklich und für sich als eine oder zwei Flüssigkeiten existire, oder ob sie nur eine Kraft sey, wie wir diefs von der Gravitation annehmen. Wäre diefs, wie auch immer, entschieden, so würde es ein ungeheurer Fortschritt unserer Kenntniß seyn; ich habe mich daher immer nach Versuchen umgesehen, welche diese grofse Frage irgendwie aufzuklären vermöchten. Das gänzliche Fehlschlagen aller meiner Bemühungen, durch unabhängige Ladung einer Substanz entweder mit positiver oder negativer Kraft (*power*, Elektrizität) die Existenz der Elektrizität, getrennt von der Materie, darzuthun, was für eine Substanz ich auch dazu wählte, oder was für Mittel zur Erregung oder *Entwicklung* der Elektrizität ich anwandte; — das war es, was mich zuerst bewog, die Vertheilung zu betrachten als eine Wirkung der Körpertheilchen, von denen jedes *beide* Kräfte (Elektricitäten) zu genau gleichem Betrage entwickelt enthalten. Wegen dieses und anderer Umstände habe ich die Bemerkungen über absolute Ladung vorangestellt, um zu beweisen, was ich noch zu Gunsten meiner Ansicht hinzufügen will, dafs die elektrische Vertheilung eine Wirkung angränzender (*contiguons*, benachbarter, sich berührender) Theilchen des isolirenden oder *di-elektrischen* Mediums.

II. Ueber die absolute Ladung der Materie.

1169. Kann eine Substanz, eine leitende oder nicht leitende, auch nur im schwächsten Grade mit einer der elektrischen Kräfte, ganz ohne die andere, entweder im

freien (*sensible*) oder im gebundenen (*latente*) Zustande, geladen werden?

1170. Coulomb's schöne Versuche über die Gleichheit in der Wirkung der *Leiter* jeglicher Art und das Verbleiben *aller* Elektricität blofs auf deren Oberfläche ¹⁾ sind, richtig betrachtet, schon hinreichend, zu beweisen, dafs *Leiter nicht im Innern (bodily) geladen werden können*. Auch hat man bis jetzt keine Mittel entdeckt, einem Leiter Elektricität so mitzutheilen, dafs die Theilchen desselben nur mit der einen Elektricität und nicht gleichzeitig auch mit der andern zu genau gleichem Betrage verknüpft (*relate*) wären.

1171. In Bezug auf die Isolatoren (*electrics*) oder Nichtleiter scheint die Folgerung anfangs nicht so klar. Sie lassen sich leicht durch und durch (*bodily*) elektrisiren, entweder durch Mittheilung (1247) oder durch Erregung; allein wenn man einen solchen Fall näher untersucht, ergiebt er sich als einen Fall von Vertheilung und nicht von absoluter Ladung. So können bei einem von Leitern eingeschlossenen Glase einzelne Theile, die nicht den Leiter berühren, in den erregten Zustand (*excited state*) versetzt werden; allein immer zeigt sich, dafs ein Theil der Innenfläche des Leiters im entgegengesetzten und äquivalenten Zustand befindlich ist, auch ein anderer Theil des Glases selbst sich im entgegengesetzten Zustand befindet, so dafs es also eine *inductive* und keine *absolute* Leitung erhalten hat.

1172. Wohl gereinigtes Terpenthinöl, welches, wie ich gefunden, ein für die meisten Zwecke vortrefflicher flüssiger Isolator ist, wurde in ein Metallgefäfs gebracht, und, nach der Isolirung, geladen, zuweilen durch Contact des Metalls mit der Elektrisirmaschine, zuweilen durch Eintauchung eines Drahts in das Oel. Wie aber auch die Mittheilung geschah, niemals ward Elektricität der Einen Art von dieser Vorrichtung zurückgehalten,

1) *Mémoires de l'acad.* 1786, pp. 67, 69, 72; 1787, p. 452.

ausgenommen an der Aussenfläche des Metalls, wo sie nur vermöge einer vertheilenden Wirkung durch die umgebende Luft vorhanden war. Wurde das Terpenthinöl in Glasgefäße eingeschlossen, so schien es anfangs, als nehme es eine absolute Ladung von Elektrizität an; allein bald erwies sich dieselbe als eine gemeine Vertheilung durch die Flüssigkeit, das Glas und die umgebende Luft.

1173. Mit Luft habe ich diese Versuche in grossem Maassstabe angestellt. Aus leichten Holzrähmen liess ich einen Würfel von 12 Fufs in Seite zusammensetzen, denselben der Länge und der Quere nach mit Kupferdrähten überziehen, so dafs die Seiten ein grosfes Netzwerk darstellten, darauf dicht auf den Drähten mit Papier bekleben, und nun noch in jeder Richtung mit Streifen von Zinnfolie belegen, so dafs das Ganze in guter metallischer Communication stand und überall ein freier Leiter war. Diese Kammer stellte ich im Hörsaale der Royal Institution isolirt auf, und steckte durch eine ihrer Seiten eine Glasröhre von etwa sechs Fufs Länge hinein, so dafs sich vier Fufs von ihr inwendig, und zwei Fufs auswendig befanden. Durch diese Röhre führte ein Draht von der grosfen Elektrisirmaschine (290) zu der Luft in der Kammer. Mittelst Drehung der Maschine mufste die Luft in das versetzt werden, was man einen höchst elektrischen Zustand nennt (da er in der That gleich ist mit dem der Luft eines Zimmers, worin eine kräftige Maschine in Thätigkeit gebracht worden), und zugleich ward die Aussenfläche des isolirten Würfels überall stark geladen. Als ich indess die Kammer mit dem in einer früheren Abhandlung (292) beschriebenen vollkommenen Entladungs-Apparat in Verbindung setzte, und die Luft in derselben durch die Maschine auf den höchsten Grad von Ladung zu bringen suchte, darauf die Verbindung mit der Maschine rasch aufhob und sogleich oder unmittelbar hernach den Würfel isolirte, hatte die Luft innerhalb des-

selben nicht das geringste Vermögen, ihm eine fernere Ladung mitzutheilen. Wenn ein Theil der Luft elektrisirt war, wie es mit Glas oder anderen Isolatoren der Fall seyn kann (1171), so war es begleitet von einer entgegengesetzten Action *in* dem Würfel, indem der ganze Effect nur ein Fall von Vertheilung war. Jeder Versuch, die Luft in Masse (*bodily*) und unabhängig von der letzten Portion irgend einer der Elektricitäten zu laden, schlug fehl.

1174. Ich brachte ein empfindliches Goldblatt-Elektrometer in den Würfel und lud diesen von *aufserhalb* mehre Male sehr stark; allein weder während noch nach der Ladung zeigte das Elektrometer, oder die innere Luft die geringste Spur von absoluter Ladung oder von einer Vertheilungs-Ladung, bei der eine Art der Elektricität irgend ein quantitatives Uebergewicht über die andere gehabt hätte. Ich begab mich in den Würfel und verweilte in demselben mit brennenden Kerzen, Elektrometern und allen sonstigen Prüfmitteln auf elektrische Zustände, konnte aber nicht die geringste Einwirkung auf dieselben, noch irgend eine besondere Anzeige an denselben wahrnehmen, obwohl während der ganzen Zeit die Außenseite des Würfels stark geladen war, große Funken und Feuerbüschel aus jedem Theil derselben hervorschoßen. Der Schluß, zu dem ich gelangte, war: daß bisher weder Nichtleitern noch Leitern eine absolute und unabhängige Ladung von bloß Einer Elektricität mitgetheilt worden, und daß, allem Anscheine nach, solch ein Zustand der Materie unmöglich sey.

1175. Unter der Voraussetzung des Daseyns einer oder zweier elektrischer Flüssigkeiten giebt es eine andere Ansicht des Gegenstandes. Es könnte unmöglich seyn, die eine Flüssigkeit (*or state*) im freien Zustande (*in a free condition*) zu haben, ohne daß sie durch Vertheilung die andere erzeugte, und doch könnte es möglicherweise Fälle geben, wo eine isolirte Portion von

Materie in dem einen Zustand (*in one condition*), obwohl ungeladen, durch eine Veränderung des Zustands (*state*) die eine oder die andere Elektricität entwickelte; und obgleich eine so entwickelte Elektricität vielleicht sogleich den entgegengesetzten Zustand (*state*) in ihrer Nachbarschaft inducirte, so würde doch die bloße Entwicklung der einen Elektricität ohne die andere im *ersten Augenblick* eine sehr wichtige Thatsache seyn für die Theorie, welche eine oder mehrere Flüssigkeiten voraussetzt. So weit ich diese Theorie verstehe, giebt sie nicht den geringsten Grund an, warum nicht solch ein Effect stattfinden könne.

1176. Allein bei Nachsuchung eines solchen Falls habe ich keinen finden können. Die Entwicklung durch Reibung giebt, wie bekannt, beide Kräfte in gleichem Verhältniß. Eben so verhält es sich mit der Entwicklung durch chemische Action, ungeachtet der großen Verschiedenartigkeit der anzuwendenden Körper und der ungeheuren Quantität von Elektricität, die auf diese Weise entwickelt werden kann (376. 861. 888). Die mehr entsprechenden Fälle von Veränderungen des Aggregatzustandes durch Verdampfung, Schmelzung oder die umgekehrten Prozesse geben dennoch beide Formen der Kraft (beide Elektricitäten) in gleichem Verhältniß. Von dem Spalten des Glimmers und anderer Mineralien, dem Zerschneiden des Schwefels etc., gilt dasselbe.

1177. So weit die Erfahrung reicht, scheint es also unmöglich, die eine der elektrischen Kräfte ohne die andere zu gleichem Betrage zu entwickeln oder zu vernichten. Eben so ist es experimentell unmöglich eine Substanz mit einer dieser Kräfte ohne die andere zu laden. Eine *Ladung* führt immer eine *Vertheilung* mit sich; denn niemals kann sie ohne diese bewerkstelligt werden. Es giebt keine *absolute* Ladung der Materie mit Einer Flüssigkeit, keine Gebundenheit (*latency*) einer einzelnen Elektricität. Diefs Resultat, obgleich negativ, ist außerordentlich wichtig, indem es vermuthlich die Folge

einer natürlichen Unmöglichkeit ist, die nur klar werden wird, wenn wir die wahre Beschaffenheit und Theorie der elektrischen Kraft verstehen.

1178. Die vorstehenden Betrachtungen führen schon zu folgenden Schlüssen: Körper können nicht absolut, sondern nur relativ geladen werden, und nach einem Princip, welches gleich ist mit dem der Vertheilung. Jede *Ladung* wird unterstützt durch Vertheilung. Alle *Intensitäts*-Erscheinungen schliessen das Princip der Vertheilung ein. Jede *Erregung* ist abhängig von oder direct verknüpft mit Vertheilung. Alle *Ströme* involviren zuvor Intensität, und deshalb zuvor Vertheilung. *Vertheilung* scheint die wesentliche Function sowohl bei der ersten Entwicklung als bei den nachherigen Erscheinungen der Elektrizität zu seyn ¹⁾).

III. Elektrometer und Vertheilungs-Apparat.

1179. Die weiteren Betrachtungen der vorstehenden Thatsachen einstweilen bei Seite lassend, bis sie mit andern direct auf die große Frage von der Natur der Vertheilung bezüglichen Resultaten verglichen werden können, will ich nun den von mir angewandten Apparat beschreiben, und, nach Verhältniß der Wichtigkeit der Principien, welche festgestellt werden sollen, so klar, daß kein Zweifel an den nachherigen Resultaten übrig bleibe.

1180. *Elektrometer.* Das von mir angewandte Meßwerkzeug war die Torsionswaage von Coulomb, im Ganzen nach seinen Vorschriften erbaut ²⁾), jedoch mit einigen Abänderungen und Zusätzen, die ich kurz beschreiben werde. Der untere Theil war ein Glascylinder, acht Zoll hoch und acht Zoll im Durchmesser. Die Röhre für den Torsionsfaden war siebzehn Zoll lang.

1) Nach allem diesen könnte man vielleicht fragen: Was denn Vertheilung (*Induction*) eigentlich sey? P.

2) *Mémoires de l'Académie* 1785, p. 570.

Der Torsionsfaden war nicht von Metall, sondern von Glas, nach der vortrefflichen Angabe des Dr. Ritchie ¹⁾. Er war zwanzig Zoll lang, und von solcher Zartheit, daß er mit dem Schellackhebel und der daran sitzenden Kugel ungefähr zehn Schwingungen in einer Minute machte. Er erträgt eine Torsion von vier ganzen Umdrehungen oder 1440° , und dennoch kehrt er, losgelassen, genau in seine frühere Lage zurück. Wahrscheinlich würde er ohne Nachtheil eine noch größere Torsion ertragen. Die abgestoßene Kugel war von vergoldetem Mark und 0,3 Zoll im Durchmesser. Der horizontale Hebel bestand, nach Coulomb's Angabe, aus Schellack; der die Kugel tragende Arm war 2,4 Zoll lang, der andere nur 1,2 Zoll, und an diesem saß die ebenfalls von Coulomb beschriebene Windfahne, welche, wie ich fand, dem Zweck der raschen Vernichtung der Oscillationen bewundernswürdig entspricht. Damit die vertheilende Wirkung in dem Elektrometer für alle Lagen der abgestoßenen Kugel und für alle Zustände des Apparats gleichförmig sey, waren zwei, etwa einen Zoll breite Streifen Zinnfolie rund herum an die Innenfläche des Glas-cylinders geklebt, etwa 0,4 Zoll von einander, und in solcher Höhe, daß der Zwischenraum im Niveau mit dem Hebel und der Kugel lag. Diese Streifen wurden mit einander und mit der Erde verbunden, und übten daher, als vollkommene Leiter, immer einen gleichmäßigen Einfluß auf die elektrisirte Kugel aus, was die Glasfläche, wegen der Unregelmäßigkeit ihres Zustandes zu verschiedenen Zeiten, wie ich gefunden, nicht thut. Um die Luft in dem Elektrometer auf einen beständigen Grad von Trockenheit zu erhalten, war eine Glasschale mit einer Schicht geschmolzenen Kali's auf den Boden des Cylinders gestellt, und, um deren vertheilende Wirkung überall gleichförmig zu machen, mit einer Scheibe feinen Drahtnetzes bedeckt.

1) *Philosoph. Transact.* 1830.

1181. Die bewegliche, zur Aufnahme und Messung der Elektricität dienende Kugel, welche ich *Tragekugel* (*repelling or carrier ball*) nennen will, bestand aus weichem Erlenholz, gut und glatt vergoldet. Sie war an einem dünnen Schellackstiel befestigt, und, nach Coulomb's Methode, durch ein Loch in das Elektrometer eingeführt. An seinem oberen Ende war der Stiel befestigt in einem von drei kurzen Füßen getragenen Klotz, und auf der Oberfläche des Glasdeckels darüber war eine Bleiplatte mit Klappen darin, so dafs die Tragekugel, wenn sie in ihre rechte Lage gebracht war, und zugleich mit dem Klotz gegen diese Klappen stand, leicht fortgenommen und ohne Zeitverlust sehr genau wieder an ihren Ort gestellt werden konnte.

1182. Rücksichtlich dieser Kugeln sind durchaus einige Vorsichtsmafsregeln nothwendig. Aus Mark allein verfertigt, sind sie sehr schlecht; denn, sehr trocken, ist diese Substanz ein so unvollkommener Leiter, dafs sie nie eine freie Ladung empfängt oder giebt, und auch, nach Berührung mit einem geladenen Conductor, in einem ungewissen Zustand seyn kann. Ferner ist es schwierig, Mark so glatt abzdrehen, dafs die Kugel, selbst nach Vergoldung, von allen Unregelmäfsigkeiten der Gestalt hinreichend frei sey, und demgemäfs eine Ladung ungeschwächt eine bedeutende Zeit lang festhalte. Daher müssen die Kugeln, nach ihrer Vergoldung, geprüft werden, ob sie, elektrisirt, eine Ladung eine bedeutende Zeit lang mit sehr geringer Schwächung behalten, und sie dennoch durch Berührung mit einem nicht isolirten Conductor augenblicks und vollkommen verlieren. Widrigenfalls sind sie zu verwerfen.

1183. Es ist vielleicht unnöthig, mehr von der Graduirung des Instruments zu sagen, als zur Erklärung der Beobachtungsweise erforderlich ist. Auf einem Ring von Papier, der so an die Aufsenseite des Glascyinders geklebt war, dafs er den Zwischenraum der inneren

Zinnfolie bedeckte, waren vier Punkte unter Winkeln von 90° bezeichnet. Vier andere, diesen Punkten entsprechende Punkte waren auf dem oberen Ring der inneren Zinnfolie angegeben. Durch diese und durch Stellschrauben, auf welchen das ganze Instrument stand, konnte der gläserne Torsionsfaden genau in die Mitte des Instruments und seiner Gradtheilung gebracht werden. Von einem jener vier Punkte ab war auf der Außenseite des Cylinders eine Theilung von 90 Grad aufgetragen, und eine entsprechende Theilung auch auf den oberen Zinnfoliastreifen an der gegenüberstehenden inneren Seite des Cylinders; da auf der Oberfläche der abzustossenden Kugel, an dem der Seite des Elektrometers nächst liegenden Punkt, ein Tüpfelchen gemacht worden, so konnte man, durch Beobachtung der Linie, welche dieses Tüpfelchen mit den Linien der beiden eben genannten Theilungen machte, die Lage dieser Kugel leicht und genau ermitteln. Das obere Ende des Glasfadens war, wie in Coulomb's Elektrometer, an einem Zeiger befestigt, der, zum Ablesen der Torsionsgrade, mit einem getheilten Kreis versehen war.

1184. Nach Nivellirung des Instruments und Ajustirung des Glasfadens wurde die *Tragekugel* so regulirt (1181), daß der Mittelpunkt derselben dem Nullpunkt der unteren oder äußeren Theilung des Instruments entsprach, und mit der *abzustossenden* Kugel an dem hängenden Torsionshebel in gleicher Höhe und in gleichem Abstände von dem Mittelpunkt lag. Dann wurde der Torsionszeiger so weit gedreht, bis die letztere Kugel genau auf 30° stand, und endlich der zu diesem Zeiger gehörende getheilte Kreis verschoben, bis der Zeiger auf dessen Nullpunkt einspielte. Diese Einrichtung ward getroffen, weil sie das experimentelle Resultat am directesten angab und am wenigsten Irrungen veranlaßt. Der Winkelabstand von 30° zwischen den Kugeln wurde bei jedem Versuch angewandt, und die ganze

Torsion auf ein Mal an dem getheilten Kreise abgelesen. Unter diesen Umständen hatten die Kugeln nicht nur bei jeder Messung gleichen Abstand von einander, sondern auch gleiche Lage in Bezug auf jeden Theil des Instruments, so dafs alle Unregelmäßigkeiten, entspringend aus geringen Verschiedenheiten in der Form und Wirkung des Instruments und der umgebenden Körper, vermieden wurden. Die einzige Störung, welche noch hätte eintreten können, wäre eine Ablenkung des Torsionsfadens von der Senkrechttheit gewesen, eine gröfsere oder geringere, je nach der Abstofungskraft der Kugeln; allein diese Ablenkung war so schwach, dafs sie in der Symmetrie der Anordnung innerhalb des Instruments keine Störung, und deshalb in dem Betrage der von der obigen Theilung angezeigten Torsion keinen Fehler veranlassen konnte.

1185. Wiewohl der constante Winkelabstand von 30° zwischen den Mittelpunkten der Kugeln für alle Zwecke als hinreichend genau befunden wurde, so konnte man doch das Instrument ohne Weiteres durch Verringerung dieses Abstandes noch bedeutend empfindlicher machen, und die bei verschiedenen Abständen erlangten Resultate sehr leicht vergleichen, entweder durch den Versuch, oder, da sie in umgekehrtem Verhältnifs des Quadrats der Abstände stehen, durch Rechnung.

1186. Coulomb's Torsions-Elektrometer erfordert Erfahrung, um verstanden zu seyn; allein ich halte es für ein sehr schätzbares Instrument in der Hand Derjenigen, die sich Mühe geben, die zu seinem Gebrauch erforderlichen Vorsichtsmafsregeln durch Uebung zu erlernen. Sein isolirender Zustand verändert sich nach Umständen, und mufs vor den Versuchen geprüft werden. Bei gewöhnlicher und guter Beschaffenheit des Instruments gebrauchten die Kugeln, wenn sie so elektrisirt waren, dafs sie, bei 30° Normal-Abstand, eine repulsive Torsionskraft von 400° aufwogen, vier Stunden,

um, bei gleichem Abstand, auf die Kraft von 50° herabzusinken. Im Durchschnitt betrug der Verlust in der Minute $2^\circ,7$ von 400° bis 300° , $1^\circ,7$ von 300° bis 200° , $1^\circ,3$ von 200° bis 100° , und $0^\circ,87$ von 100° bis 50° . Da sich mit dem Instrument eine vollständige Messung in weit weniger als einer Minute machen läßt, so ist der Verlust in dieser Zeit nur klein und leicht in Rechnung zu nehmen.

1187. *Der Vertheilungs-Apparat.* — Da ich beabsichtigte die vertheilende Wirkung genau zu untersuchen, wenn sie durch verschiedene Mittel hin stattfand, so war nothwendig, diese Mittel dazu unter genau gleichen Umständen und in solchen Mengen anzuwenden, daß jede dabei eintretende Variation eliminirt wurde. Die Erfordernisse des zu construierenden Apparats waren also: daß die vertheilenden Oberflächen der Leiter in Form, Zustand und gegenseitiger Entfernung constant seyen, und daß die starren, flüssigen und gasigen Substanzen leicht und sicher zwischen diese Flächen gebracht und daselbst beliebig lang erhalten werden können.

1188. Der angewandte Apparat bestand in der Hauptsache aus zwei Metallkugeln von ungleichem Durchmesser, die kleinere concentrisch in der größeren befindlich; durch den Zwischenraum hin sollte die Vertheilung geschehen. Fig. 6 Taf. II ¹⁾ zeigt den Apparat in halber Gröfse; *a, a* sind die beiden Hälften einer Messingkugel, luftdicht verbunden bei *b*, wie Magdeburger Halbkugeln, und inwendig vollkommen eben und glatt, so daß keine Unregelmäßigkeit vorhanden war; durch das Verbindungsstück *c* ist der Apparat an einen guten Hahn *d* geschraubt, der wiederum entweder mit einem metallenen Fuß *e* oder mit einer Luftpumpe verbunden ist. Die Oeffnung *b* in der Halbkugel ist sehr klein; *g* ist eine messingene Dille an der oberen Halbkugel, durch welchen der Schellack-Träger der inneren Kugel und de-

1) Des vorigen Bandes!

deren Stiel geleitet ist; h ist die innere Kugel, auch von Messing; sie ist an einen Messingstiel i geschraubt, der oben in einem Messingknopf B endigt; l , l ist eine Masse Schelllack, die i dicht umschliesst, und sowohl zum Tragen als zum Isoliren dieses Stiels und der Kugeln h und B dient. Der Schelllack-Träger l ist in dem Halse g befestigt, mittelst eines gewöhnlichen Harzkittes, der etwas schmelzbarer ist als Schelllack, und bei m , m so angebracht worden, dass er daselbst den Apparat luftdicht verschliesst und hinreichende Festigkeit gewährt, doch aber von dem unteren Theil der Schelllackstange, zur Isolation zwischen den Kugeln a und h , möglichst wenig berührt. Die Kugel h hat bei n eine kleine Oeffnung, damit, wenn der Apparat von einem Gase geleert und mit einem anderen gefüllt wird, dasselbe auch mit der Kugel h geschehe, und solchergestalt während eines Versuchs keine Veränderung mit dem im Zwischenraum oo befindlichen Gase eintreten könne.

1189. Es wird überflüssig seyn, die Dimensionen aller einzelnen Theile anzugeben, da die Zeichnung die halbe natürliche Grösse hat. Der Durchmesser der inneren Kugel ist 2,33, und der innere der grösseren 3,57 Zoll, mithin beträgt die Breite des Zwischenraums, durch welchen hin die Vertheilung geschieht, 0,62 Zoll, und die Ausdehnung dieses Raums oder der Flächenraum einer mittleren Kugel kann zu 27 Quadratzoll angenommen werden, eine für die Vergleichung verschiedener Substanzen gewiss hinreichende Grösse. Die Oberflächen der Kugeln h und a , a waren mit grosser Sorgfalt gearbeitet, und weder sie, noch irgend ein anderer metallener Theil des Apparats gefirnist oder lackirt.

1190. Die Befestigung und Einsetzung der Schelllackstange erforderte viele Sorgfalt, besonders da sie, wegen erhaltener Risse, oft erneut werden musste. Der beste Lack wurde ausgewählt und auf dem Draht i angebracht, damit er denselben überall wohl berühre und

durch seine ganze Masse hin vollkommene Continuität besitze. Er war nicht dünner als in der Zeichnung angegeben ist, denn sonst zersprang er häufig wenige Stunden nach dem Abkühlen. Ich glaube, daß ein sehr langsames Abkühlen seine Eigenschaften in dieser Beziehung verbessert. Damit die Kugel h bei jeder neuen Befestigung der Stange l an der oberen Halbkugel eine gleiche Lage habe, wurde eine Form p (Fig. 7 Taf. II) von Holz angewandt, auf diese die Kugel und Halbkugel gelegt, und, während der Kitt bei m , m noch weich war, die Stützpunkte der Kugel bei qq und der Halbkugel bei rr kräftig angedrückt, und so bis zum Erkalten stehen gelassen. So war alle Schwierigkeit in der Adjustirung beider Kugeln gehoben.

1191. Anfänglich befestigte ich die Stange in dem Halse durch andere Mittel, z. B. durch einen Papierstreifen, oder einen Wulst von weißen Seidenfäden; allein diese standen dem Kitt weit nach, indem sie das Isolationsvermögen des Apparats sehr schwächten.

1192. Bei guter Beschaffenheit bewahrte dieser Apparat die Elektricität besser als das Elektrometer (1186), d. h. der Kraftverlust war geringer bei ihm. Wenn man z. B. den Apparat, und auch die Kugeln des Elektrometers, bis zu dem Grade lud, daß er, nach vorheriger Berührung der inneren Kugel mit dem Scheitel k der Kugel B des Apparats, eine Repulsion gleich 600° der Torsionskraft bewirkte, betrug der Verlust durchschnittlich in der Minute $8^\circ,6$ beim Herabsinken von 600° auf 400° ; $2^\circ,6$ von 400° auf 300° ; $1^\circ,7$ von 300° auf 200° ; 1° von 200° auf 170° . Diese Zahlen ergaben sich kurze Zeit nach der Entladung; im ersten Augenblick der Ladung zeigt sich ein scheinbarer Elektricitätsverlust, der erst späterhin (1207. 1250) begriffen werden kann.

1193. Wenn der Apparat sein Isolationsvermögen plötzlich verliert, ist es immer Folge eines Risses (im Schellack) nahe bei oder in der Dille g . Diese Risse

gehen in der Regel quer durch die Stange. Bilden sie sich an dem Theil, der mit dem gewöhnlichen Kitt an der Dille befestigt ist, so kann die Luft nicht eindringen; sie bleiben also luftleer, und entführen dann Elektrizität und schwächen die Ladung fast wie wenn ein Stück Metall daselbst befindlich wäre. Einer solchen rissigen Stange kann man, nachdem sie herausgenommen und vom Kitt gesäubert worden, durch vorsichtige Erwärmung und Erweichung über einer Weingeistflamme ihre Continuität wieder geben; wenn aber dieß nicht hilft, muß man eine neue Schelllackstange anfertigen.

1194. Wenn der Apparat in Ordnung war, konnte er leicht von der Luft geleert und mit einem gegebenen Gase gefüllt werden. Wenn das Gas ein saures oder alkalisches war, konnte es natürlich nicht durch die Luftpumpe fortgeschafft werden. In solchen Fällen wurde, um es zu entfernen, der Apparat geöffnet und gereinigt; die innere Kugel wurde mit destillirtem Wasser, das in das Schraubenloch eingegossen worden, zwei bis drei Mal ausgespült, darauf bis über 212° F. erhitzt, und Luft durch geblasen, um sie inwendig vollkommen auszutrocknen.

1195. Der beschriebene Vertheilungs-Apparat ist offenbar eine Leidner Flasche, mit dem Vorzug jedoch, daß man das di-elektrische oder isolirende Medium nach Gefallen wechseln kann. Die Kugeln h und B , nebst dem Verbindungsdraht i , bilden den geladenen Conductor, auf dessen Oberfläche alle elektrische Kraft vermöge der Vertheilung (1178) sich aufhält. Wiewohl der größte Antheil dieser Vertheilung zwischen der Kugel h und der umgebenden Hohlkugel aa stattfindet, so bedingen doch auch der Draht i und die Kugel B einen Theil der Vertheilung von ihrer Oberfläche aus gegen die äußeren umgebenden Leiter. Indefs da Alles in dieser Beziehung gleich bleibt, so werden alle Verschiedenheiten, welche der Apparat zeigt, wenn man das Medium

in *oo* verändert, eben von diesen Veränderungen herführen. Ich glaubte, daß jene Verschiedenheiten, wenn sie existirten, am deutlichsten würden, wenn man zwei, einander in jeder Beziehung ähnliche Apparate der beschriebenen Art hätte, sie mit verschiedenen isolirenden Mitteln füllte, dann den einen ladete, darauf die Ladung, nachdem sie gemessen worden, zwischen beiden theilte, und nun den Endzustand beider beobachtete. Wenn isolirende Mittel wirklich eine spezifische Verschiedenheit im Vertheilungsvermögen besäßen, so müßte es, meiner Meinung nach, durch solch ein Verfahren nachzuweisen seyn.

1196. Um die beim Gebrauche dieser Apparate nöthigen Vorsichtsmaßregeln auseinanderzusetzen, will ich die Versuche beschreiben, die angestellt wurden, um ihre Gleichheit, im Fall sie beide gemeine Luft enthielten, zu erweisen. Zu ihrer Unterscheidung will ich sie Apparat I und II nennen.

1197. Zuerst muß man das Elektrometer ajustiren und prüfen (1184), dann die Apparate I und II vollkommen entladen. Nun lade man eine Leidner Flasche so stark, daß sie zwischen zwei Kugeln von einem halben Zoll im Durchmesser einen Funken von $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{8}$ Zoll Länge giebt. Hierauf lade man die Tragekugel des Elektrometers an der Flasche, bringe sie wieder in's Elektrometer, und führe die Hebel-Kugel durch Drehung des Torsionzeigers gegen sie. Die Ladung wird sich dann zwischen beiden Kugeln theilen und Abstossung erfolgen. Es ist gut die abgestossene Kugel durch Drehung des Torsionzeigers auf den Normal-Abstand von 30° zu bringen, und zu beobachten, wie viel Kraft in Graden dazu erforderlich ist. Diese Kraft soll in den ferneren Versuchen *Abstossung der Kugeln* heißen.

1198. Nun wird einer der Vertheilungsapparate, z. B. No. I, durch die Leidner Flasche geladen, nachdem sie zuvor auf gleichen Zustand, wie bei der La-

dung der Kugeln, gebracht worden ist. Die Tragekugel wird mit dem Scheitel k der Kugel B (Fig. 6 Taf. II) in Berührung gesetzt, dann in das Elektrometer gebracht, und die Abstosungskraft (bei 30° Abstand) gemessen. Dann wird die Tragekugel wiederum an den Apparat I gelegt, und die Messung wiederholt. Nun werden die Apparate I und II mit einander verbunden, um die Ladung zwischen ihnen zu theilen. Darauf misst man die Kraft eines jeden durch Anlegung der Tragekugel wie zuvor, und zeichnet die Resultate auf. Nun entladet man beide Apparate; dann ladet man wieder Apparat II, misst die Ladung, theilt sie mit Apparat I, misst wiederum die Kraft und schreibt sie auf. Wenn in jedem Fall die halben Ladungen von I und II einander gleich sind, und beide zusammen gleich der ganzen Ladung vor der Theilung, dann kann man es als bewiesen ansehen, dafs die beiden Apparate einander an Kraft gleich und zu Vergleichen verschiedener isolirender (*dielectrics*) Mittel brauchbar sind.

1199. Die zur Erlangung richtiger Resultate nöthigen Vorsichtsmafsregeln sind indefs zahlreich. Die Apparate I und II müssen immer auf eine vollkommen nicht isolirende Substanz gestellt werden. Ein Mahagony-Tisch z. B. ist in dieser Hinsicht bei weitem nicht genügend; daher ich ein Blatt Zinnfolie, verbunden mit dem grossen Entladungs-Apparat (292), angewandt habe. Die Apparate dürfen einander nicht zu nahe gestellt werden, müssen aber doch dem vertheilenden Einflufs der umgebenden Gegenstände gleichmäfsig ausgesetzt seyn. Ferner darf die Lage dieser Gegenstände während eines Versuches nicht verändert werden, weil sonst Veränderungen in der auf die äufsere Kugel B ausgeübte Vertheilung eintreten, und dadurch Fehler in die Resultate eingeführt werden können. Man mufs ferner die Tragekugel, wenn man derselben ihren Antheil Elektrizität von dem Apparate giebt, immer an eine und dieselbe

Stelle der Kugel *B* legen, z. B. an den Scheitel *k*, und immer auf dieselbe Weise; auch muß man veränderliche Vertheilungen seitens der Nähe des Kopfs, der Hände u. s. w. vermeiden, und die Kugel nach der Berührung in einer regelmäßigen und constanten Weise aufwärts fortziehen.

1200. Da die Schelllackstange manchmal gewechselt werden mußte (1190), und dadurch die Lage der inneren Kugel leicht ein wenig verändert werden konnte, so veränderte ich diese absichtlich um einen Achtelzoll (was weit mehr ist als je in Praxis vorkommen kann); ich konnte indess nicht finden, daß dadurch die Relation des Apparats oder sein vertheilender Zustand *als ein Ganzes* merklich geändert worden wäre. Eine andere Probe wurde in Bezug auf die Feuchtigkeit der Luft angestellt, indem ich ihn ein Mal mit sehr trockener und das andere Mal mit über Wasser gestandener Luft füllte. Diefs brachte indess keine Aenderung in dem Resultat hervor, ausgenommen manchmal eine Neigung zur schnelleren Entweichung (der Elektricität). Es wurde indess immer die Vorsicht befolgt, mit Gasen im vollkommen trocknen Zustande zu arbeiten (1290).

1201. Wesentlich ist es, daß das Innere des Apparats *vollkommen frei* sey von Staub oder herumschwebenden Theilchen, denn diese schwächen rasch die Ladung, und stören bei Gelegenheiten, wo man ihre Gegenwart und Wirkung kaum ahnen würde. Ein wirksames Mittel, sie zu entfernen, besteht darin, daß man in den Apparat bläst und ihn sanft mit einem reinen seidnen Taschentuch auswischt. Dann muß man sich aber sorgfältig vor dem Eindringen anderer Theilchen hüten, und deshalb und aus mehreren anderen Gründen eine stau-bige Atmosphäre vermeiden.

1202. Die Schelllackstange muß bisweilen gut abgewischt werden, erstlich, um die Wachsschicht und andere auf ihr haftende Substanzen zu entfernen, später-

hin um den Schmutz und Staub fortzunehmen, welche sich im Lauf der Versuche darauf absetzen. Ich habe gefunden, daß Vieles von dieser Vorsichtsmafsregel abhängt. Ein seidnes Taschentuch ist der beste Wischer.

1203. Allein das Abwischen und einige andere Umstände können der Oberfläche der Schelllackstange leicht eine Ladung geben. Diese muß entfernt werden, weil sie sonst den Grad von Ladung, welchen die Tragekugel vom Apparat erhält (1232), bedeutend abändern könnte. Ob die Stange geladen sey, findet man am besten, wenn man den Apparat entladet, die Tragekugel an die Stange legt, sie mit dem Finger berührt, isolirt, darauf abhebt, und untersucht, ob sie (durch Vertheilung) eine Ladung durch die Stange bekommen habe. Ist es der Fall, so befindet sich die Stange selbst im Zustand der Ladung. Der beste Weg, die Ladung fortzunehmen, besteht darin, daß man ein seidnes Taschentuch einfach um den Finger schlägt, die Stange behaucht und gleich darauf mit dem Finger abwischt, während die Kugel *B*, ihr Verbindungsdraht u. s. w. *unisolirt* sind. Mit der abwischenden Stelle des Tuchs darf man nicht wechseln; sie wird dann feucht genug, um keine Elektricität in der Stange zu erregen, und bleibt doch auch trocken genug, um diese Stange rein und isolirend zu machen. Wenn die Luft staubig ist, wird man finden, daß in Folge des Fortführungsvermögens der Staubtheilchen eine einzige Ladung des Apparats die Aufsenseite der Stange in einen elektrischen Zustand versetzt; wogegen man des Morgens oder in einem Raume, der leer stand, mehre Versuche hinter einander machen kann, ohne daß die Stange den schwächsten Grad von Ladung annimmt.

1204. Bei Kerzen-, oder Lampen-Licht dürfen die Versuche nicht anders als mit vieler Sorgfalt angestellt werden, denn Flammen haben ein großes und doch unstetes Vermögen, elektrische Ladungen zu afficiren und zu zerstreuen.

1205. Endlich müssen die Apparate ihre Ladung gut und gleichförmig behalten, beide in gleichem Maasse, und daneben müssen sie sich vollständig und augenblicklich entladen lassen, so daß hernach die Tragekugel keine Ladung empfängt, wo man auch mit ihr die Kugel *B* berühre (1218).

1206. In Bezug auf das Torsions-Elektrometer sind als Vorsichtsmaassregeln nur erwähnenswerth, daß die Tragekugel während der ersten Hälfte des Versuchs in ihrem elektrischen Zustand bewahrt werden, der Elektricitätsverlust, der aus ihrer Entladung erfolgen würde, vermieden werden muß: daß man, bei Hineinbringung derselben in das Elektrometer durch das Loch in der oberen Glasplatte sich sorgfältig hüten müsse, den Rand des Glases zu berühren, oder auch ihm nur zu nahe zu kommen.

1207. Wenn die ganze Ladung des einen Apparats zwischen beiden getheilt wird, so ist die allmähliche Abnahme derselben, anscheinend wegen Entweichens, in dem Apparat, welcher die halbe Ladung *empfangen* habe, größer als in dem *ursprünglich* geladenen. Diefes rührt von einem besonderen, späterhin (1250. 1257) zu beschreibenden Umstand her, dessen störender Einfluß größtentheils vermieden wird, wenn man die Stufen der Operation regelmäfsig und rasch hinter einander vornimmt. Daher muß man, nachdem die ursprüngliche Ladung z. B. von Apparat I gemessen worden ist, beide Apparate, I und II, durch ihre Kugeln *B* symmetrisch verbinden; und zugleich die eine derselben mit der Tragekugel berühren; hierauf muß man letztere entfernen, und dann erst die Apparate von einander trennen; nun misst man Apparat II rasch durch die Tragekugel, dann Apparat I; endlich entladet man II, und bringt die entladene Tragkugel an denselben, um zu ermitteln, ob er eine rückständige Ladung zeige (1205). Eben so ent-

ladet man I, und prüft ihn nach der Entladung in gleicher Weise und zu gleichem Zwecke.

1208. Folgendes ist ein Beispiel von der Theilung einer Ladung zwischen beiden Apparaten, als Luft das di-elektrische Medium in ihnen war. Die Beobachtungen sind unter einander gestellt in der Ordnung, in welcher sie gemacht wurden. Die Zahlen linker Hand bezeichnen die Beobachtungen am Apparat I, die Zahlen rechter Hand die am Apparat II. Der Apparat I wurde direct geladen, und die Ladung, nach zweimaliger Messung, mit Apparat II getheilt:

| Apparat I. | Apparat II. |
|---------------------------------|------------------------------|
| | Kugeln 160° |
| | 0° |
| 254° | |
| 250 | |
| getheilt und sogleich gemessen: | |
| | 122° |
| 124° | |
| 1 | nach Entlad. |
| | 2° dito dito. |

1209. Ohne uns bei dem Verlust, der während des Versuchs allmählig stattgefunden haben mußte, aufzuhalten, wollen wir die Zahlen betrachten, so wie sie dastehen. Da 1° im Apparat I als unentladbar zurückblieb, so kann man 249° als den höchsten Werth der übertragbaren oder theilbaren Ladung ansehen; die Hälfte desselben ist $124^{\circ},5$. Da der Apparat II im ersten Augenblick ohne Ladung war, sogleich nach der Theilung aber 122° zeigte, so kann dies *wenigstens* als der Betrag des Empfangenen angesehen werden. Andererseits läßt sich 124° weniger 1° oder 123° als die Hälfte der vom Apparat I zurückgehaltenen übertragbaren Ladung ansehen. Nun weicht diese Hälfte nicht sehr ab von

124°,5 der Hälfte des vollen Betrages der übertragbaren Ladung. Und wenn der allmälige Verlust an Ladung, welcher aus dem Unterschied zwischen 254° und 250° bei Apparat I hervorgeht, auch in Rechnung genommen wird, so hat man allen Grund zu der Annahme, daß die Resultate eine gleiche Theilung der Ladung ergeben, *ohne ein anderes Verschwinden der Kraft*, als das durch Entweichung (*dissipation*).

1210. Ich will ein anderes Resultat geben, wobei der Apparat II zuerst geladen wurde, und der Rückstand in demselben größer als im vorhergehenden Beispiel war:

Apparat I.

Apparat II.

Kugeln 150°

..... 152°

..... 148

getheilt und sogleich gemessen:

70°

..... 73°

..... 5 sogleich nach Entlad.

0 dito dito dito.

1211. Die wegnehmbare Ladung war hier 148° minus 5°, wovon die Hälfte 71°,5 nicht sehr abweicht von 70°, der halben Ladung von I, oder von 73°, der halben Ladung von II. Diese halben Ladungen machen zusammen wiederum die Summe 143° oder genau den Betrag der ganzen übertragbaren Ladung. Mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler lassen sich also auch diese Resultate als Beweis betrachten, daß die Apparate gleiche Vertheilungs-Capacität oder gleiche Ladungsfähigkeit besaßen.

1212. Eine Wiederholung der Versuche mit Ladungen von negativer Elektrizität gab im Allgemeinen dieselben Resultate.

1213. Um der Empfindlichkeit und Wirksamkeit der Apparate sicher zu seyn, machte ich eine solche

Veränderung an ihnen, dafs, nach Theorie, ihre Vertheilungskraft verstärkt werden mufste, d. h. ich brachte in die untere Halbkugel des Apparats einen metallischen Einsatz (*lining*), wodurch die Dicke der Luftschicht dafelbst von 0,62 auf 0,435 Zoll verringert wurde. Dieser Einsatz war sorgfältig so geformt und abgerundet, dafs er an seinem Rande keinen plötzlichen Vorsprung machte, sondern von dem verkleinerten Zwischenraum im unteren Theil der Kugel nach dem gröfseren im oberen einen allmäligen Uebergang darbot.

1214. Diese Veränderung an dem Apparat I angebracht, gab diesem sogleich eine gröfsere Vertheilungsfähigkeit, als Apparat II besafs. Wenn so z. B. eine übertragbare Ladung von 469° des Apparats II getheilt ward mit Apparat I, so behielt der erstere 225° , während letzterer 227° bekam, d. h. der erstere hatte 244° verloren dadurch: dafs er dem letzteren 227° mittheilte. Wenn andererseits der Apparat I eine übertragbare Ladung von 381° , besafs und diese durch Contact mit Apparat II getheilt wurde, verlor er nur 181° , während er dem Apparat II 194° abgab. Die Summe der halben Ladungen war im ersten Falle *kleiner*, und im zweiten *gröfser* als die ungetheilte ganze Ladung. Diese Resultate sind um so auffallender, als nur die eine Hälfte des Inneren vom Apparat I abgeändert wurde, und zeigen, dafs die Instrumente fähig sind, mitten unter den Beobachtungsfehlern Unterschiede in der Vertheilung nachzuweisen, wenn dieselben weit kleiner sind als die, welche durch die im vorliegenden Fall gemachte Veränderung bewirkt werden.

(Schluss im nächsten Heft.)

II. *Ueber ein System von Versuchen, mit Hülfe dessen die Emissions- und die Undulations-theorie auf entscheidende Proben gestellt werden können; von Hrn. Arago.*
(*Comptes rendus, T. VII p. 954.*)

In diesem Aufsatz bezwecke ich zu zeigen, wie es möglich sey, unzweifelhaft zu entscheiden, ob das Licht aus kleinen, von den strahlenden Körpern *ausgesandten* Theilchen bestehe, wie es Newton und, nach ihm, die meisten der neueren Mathematiker angenommen haben, oder ob es vielmehr bloß das Erzeugniß von *Wellen* eines sehr lockeren und sehr elastischen Mittels sey, welches die Physiker übereingekommen sind *Aether* zu nennen. Das System von Versuchen, welches ich zu beschreiben gedenke, erlaubt, so scheint mir, keinen Zweifel mehr über die Wahl zwischen den beiden rivalisirenden Theorien. Es erledigt *mathematisch* (ich gebrauche diesen Ausdruck absichtlich) eine der größten und am meisten bestrittenen Fragen der Physik.

Uebrigens ist mein Aufsatz nur die Erfüllung einer Art von Verbindlichkeit, in die ich gegen einen geheimen Ausschufs der Academie eingegangen bin.

Ich hatte so eben die bewundernswürdige Methode auseinandergesetzt, durch welche Hr. Wheatstone die Geschwindigkeit der Elektricität in metallischen Leitern zu bestimmen gesucht hat ¹⁾, ich hatte kaum die Aufzählung der von diesem sinnreichen Physiker erlangten Resultate geschlossen, als mehre unserer Kollegen, deren Name in dergleichen Dingen Autorität seyn kann, behaupteten, mein Bericht sey zu billigend. Selbst die von Hrn. Wheatstone für die Geschwindigkeit der Elektricität ermittelte untere Gränze als wohl erwiesen

1) *Annalen, Bd. XXXIV S. 464.*

angenommen, habe sie doch, sagte man, keinen bedeutenden Einfluß auf die Fortschritte der Wissenschaften; auch könnten Gränzen von derselben Ordnung und selbst ausgedehntere indirect aus verschiedenen elektrischen und magnetischen Erscheinungen abgeleitet werden; und was die Methode mit den rotirenden Spiegeln betreffe, so lasse sie sich nur auf die schon von dem Erfinder studirten anwenden. Ich versuchte diese letztere Meinung zu widerlegen, behauptete vielmehr, daß das neue Instrument, zweckmäfsig abgeändert, zu Resultaten führen könne, an die Hr. Wheatstone nicht gedacht habe. Ich ahnete schon, daß es, selbst in der engen Behausung eines Zimmers, zur Messung der verhältnißmäfsigen Geschwindigkeiten des durch Luft oder durch eine Flüssigkeit gegangenen Lichtes dienen könne. Bald erfuhr ich aber, ohne fast ein Recht zu haben, mich darüber zu wundern oder zu beklagen, daß meine Behauptung nichts als Ungläubige gefunden habe. Heute will ich sie indess in allen ihren Theilen rechtfertigen.

Princip der Methode.

Läfst man einen Lichtstrahl auf einen ebenen Spiegel fallen, so wird er bekanntlich unter einem, dem Einfallswinkel genau gleichen Winkel reflectirt. Denke man sich nun, der Spiegel werde um den Punkt der Reflexion um die Gröfse a gedreht. Wenn diese Drehung den *ursprünglichen Einfallswinkel* um die Gröfse a z. B. vergrößert, wird sie den *ursprünglichen Reflexionswinkel* um eben so viel verringern¹⁾). Dieser wird also, nach der Drehung des Spiegels, um die Gröfse $2a$ kleiner als der erstere seyn, mithin muß man ihn um $2a$ vergrößern, um ihn dem *neuen* Einfallswinkel gleich zu machen. Dieser Winkel, vergrößert um $2a$, wird also

1) Es ist dabei, wie man leicht ersieht, stillschweigends vorausgesetzt, daß die Drehungsaxe in der Spiegelebene und zugleich senkrecht auf der Reflexionsebene liege.

die Richtung des reflectirten Strahls für die zweite Lage des Spiegels geben. Wenn also der einfallende Strahl unverändert bleibt, wird eine Winkelbewegung α eine *doppelte* Winkelbewegung bei dem reflectirten Strahl veranlassen.

Diese Schlussfolge ist auch anwendbar auf den Fall, wo der Spiegel sich in entgegengesetzter Richtung gedreht, der erste Einfallswinkel sich also *verringert* hätte. Das Princip, das übrigens das aller nautischen Reflexionsinstrumente ist, ist mithin allgemein.

Durch die Reflexion an ebenen Spiegeln lassen sich Lichtstrahlen, ohne Veränderung ihrer relativen Lagen, nach allen Gegenden des Raumes hin werfen; zwei Strahlen, die vor der Reflexion parallel waren, sind es auch nach derselben; die, welche ursprünglich um $1'$, $10'$, $20'$ u. s. w. gegen einander neigten, machen auch nach ihrer Reflexion genau dieselben Winkel mit einander.

Statt eines einzigen Strahles denke man sich nun zwei genommen, und zwar horizontale, die von *zwei benachbarten*, in Einer Senkrechten liegenden *Punkten* ausgehen. Nehmen wir ferner an, ihre Richtung führe sie auf zwei Punkte der (gleichfalls senkrechten) Mittellinie eines senkrechten Planspiegels, und dieser Spiegel drehe sich fortdauernd und gleichförmig um eine senkrechte Axe, deren Verlängerung mit eben erwähneter Mittellinie zusammenfalle.

Die Richtung, in welcher die beiden horizontalen Strahlen reflectirt werden, hängt offenbar davon ab, wann sie den Spiegel treffen, da wir vorausgesetzt haben, daß dieser sich drehe. Wenn *die beiden Strahlen gleichzeitig von den beiden benachbarten Lichtpunkten ausgegangen sind*, werden sie auch gleichzeitig am Spiegel anlangen, zu gleicher Zeit und folglich auch bei gleicher Lage der rotirenden Fläche reflectirt werden, wie wenn diese Fläche in Bezug auf sie unbeweglich wäre; mit-

hin wird auch ihr ursprünglicher Parallelismus nicht gestört werden.

Sollen die Strahlen, die ursprünglich parallel waren, nach ihrer Reflexion divergiren, so muß einer von ihnen den Spiegel früher als der andere erreichen, also auf seiner Bahn vom leuchtenden Punkt zur rotirenden Spiegelfläche im Gange beschleunigt werden; oder was für das Resultat genau dasselbe ist, es muß, wenn die Geschwindigkeit des einen Strahls ungeändert bleibt, die des andern verringert werden; kurz es müssen die beiden Strahlen einer nach dem andern reflectirt werden, also bei zwei verschiedenen, einen merklichen Winkel einschließenden Lagen des Spiegels.

Nach der Emissionstheorie bewegt sich das Licht im Wasser beträchtlich schneller als in der Luft; nach der Undulationstheorie ist gerade umgekehrt der Gang des Lichts in der Luft schneller als im Wasser. Man richte es nun so ein, daß einer der Strahlen, der obere z. B., vor der Ankunft am Spiegel eine Röhre voll Wasser zu durchlaufen habe. Ist die Emissionstheorie richtig, so wird dieser obere Strahl in seinem Gang beschleunigt werden, er wird zuerst den Spiegel erreichen, früher als der untere Strahl reflectirt werden, mit diesem einen gewissen Winkel bilden, und die Ablenkung wird von der Art seyn, daß der untere Strahl vor dem oberen liegt, gleichsam schneller als dieser durch den drehenden Spiegel fortgezogen zu seyn scheint.

Alles Uebrige gleich gelassen, sey für einen Augenblick das Undulationssystem als richtig angenommen. Dann wird die Röhre mit Wasser den Gang des oberen Strahls verzögern, dieser Strahl wird später als der untere den Spiegel erreichen, er wird nicht zuerst, wie so eben, sondern zuletzt reflectirt werden, also bei einer mehr vorgerückten Lage des Spiegels als die, bei welcher der untere Strahl einen Augenblick früher die Reflexion erlitt. Zwar werden die beiden Strahlen noch

denselben Winkel mit einander bilden, wie nach der ersten Hypothese, aber, wohl zu merken, wird die Ablenkung in umgekehrter Richtung erfolgen; der obere Strahl wird nun, immer im Sinn der Rotation des Spiegels gesprochen, der vordere seyn.

Kurz, zwei dicht zusammen in Einer Senkrechten liegende Punkte erglänzen instantan ¹⁾ vor einem rotirenden Spiegel. Die Strahlen des unteren gelangen unmittelbar durch die Luft zu dem Spiegel, die des oberen dagegen erst nach dem Durchgang durch eine Röhre voll Wasser. Der Spiegel rotire, vom Beobachter aus, von der Rechten zur Linken. Was wird geschehen? Wenn die Emissionstheorie richtig ist, das Licht aus einer Materie besteht, wird der *obere Punkt links* vom un-

- 1) Man scheint geglaubt zu haben, eine fast mathematische Augenblicklichkeit des vor den rotirenden Spiegel zu bringenden Lichts sey zum Gelingen des vorgeschlagenen Versuches nothwendig; und in der That hat Hr. Wheatstone gezeigt, daß das Licht eines elektrischen Funkens, der aus einem stark geladenen Conductor hervorschießt, noch nicht ein Milliontel einer Secunde andauert. Indefs ist eine so kurze Dauer keineswegs unumgänglich nöthig. Sobald nur die Dauer des Lichts nicht gleich ist der Dauer *Einer* Umdrehung des Spiegels; oder in anderen Worten, sobald nur die im rotirenden Spiegel wahrgenommenen Bilder einfach sind, sie nicht, vermöge der Dauer der Lichteindrücke auf das Auge, aus einer Art von Uebereinanderlage mehrer successiver Bilder bestehen, wird die Beobachtung der relativen Ablenkungen beider Strahlen leicht seyn. Niemand wird aber die Möglichkeit bezweifeln, mit rotirenden Diaphragmen Lichtlinien oder einfache Lichtpunkte zu erzeugen, welche, im Spiegel gesehen, weniger als ein *Tausendstel einer Secunde* andauern.

Nicht weniger hat man sich bei der Voraussetzung geirrt, der beobachtete leuchtende Gegenstand müsse eine fast unendlich geringe Breite haben. Sey, wenn man will, dieser Gegenstand durch zwei scharfe lothrechte Ränder begrenzt. Ungeachtet der Vergrößerung des horizontalen Durchmessers des Bildes, welche unvermeidlich mit der Dauer des Erscheinens des Gegenstandes verknüpft ist, wird einer dieser Ränder eine scharfe Linie darstellen, die für die Messung der Ablenkungen ein durchaus eben so genaues Sehzeichen abgiebt, wie wenn sie allein vorhanden wäre.

unteren liegen; entspringt dagegen das Licht aus den Vibrationen eines Aethers, so wird er *rechter Hand* erscheinen.

Statt zweier einzelnen Lichtpunkte kann man auch eine senkrechte Lichtlinie vor dem Spiegel aufgestellt annehmen. Das Bild des oberen Theils dieser Linie mag von den durch das Wasser gegangenen Strahlen gebildet werden, das des unteren Theils von denen, deren Bahn ganz in Luft liegt. Dann wird auf dem *rotirenden* Spiegel das Bild der geraden Linie gebrochen erscheinen, aus zwei senkrechten Lichtlinien bestehen, die nicht in ihrer gegenseitigen Verlängerung liegen.

Liegt das obere Bild hinter dem unteren, *links* von diesem, *so ist das Licht ein Körper*. Erscheint es dagegen *rechts* von ihm, *so ist das Licht eine Undulation*.

Theoretisch oder vielmehr speculativ genommen, ist Alles dieses richtig. Allein es fragt sich noch, und das ist hier ein mißlicher Punkt, ob, bei der ungeheuren Schnelligkeit des Lichts, bei einer Schnelligkeit von 80000 Lieues in einer Secunde, bei der geringen Länge, die man Röhren voll Flüssigkeit geben kann, und bei der begränzten Rotationsgeschwindigkeit eines Spiegels, das Auseinanderweichen beider Bilder wahrnehmbar seyn wird an unseren Instrumenten.

Welche Rotationsgeschwindigkeit kann man einem Spiegel geben?

Angenommen der Spiegel mache 1000 Umgänge in einer Secunde. Das scheint eine bedeutende Geschwindigkeit zu seyn; allein sie ist bereits verwirklicht und selbst überschritten. Der Spiegel, dessen sich Herr Wheatstone bediente, machte schon 800 Gänge in der Secunde.

Wenn es in der Rotationsgeschwindigkeit, welche man einem Spiegel von drei bis vier Centimetern Breite geben kann, Gränzen giebt; so entspringen sie aus der Erhitzung der Zapfen und deren rascher Abnutzung. Un-

ser geschickte College Hr. Gambey, dem ich das Problem vorlegte, hat mir mit Einem Wort gezeigt, dafs es möglich sey, alle Schwierigkeiten zu überwinden, dafs man über Geschwindigkeiten hinausgehen könne, die bis jetzt noch nicht überschritten worden sind, dafs man sie, wenn es nöthig wäre, verdoppeln, verdreifachen, selbst vervierfachen könnte, ohne im Geringsten eine Erhitzung oder Abnutzung der Zapfen befürchten zu dürfen. Um eine doppelte Geschwindigkeit von 2000 Umgängen in der Secunde zu erhalten, brauchte man nur den Rotations-Apparat seinerseits wiederum auf einem Zapfen ruhen zu lassen, der eine Geschwindigkeit von 1000 Umgängen besitzt. Stellte man unter gleichen Umständen drei oder vier in gleicher Richtung rotirende Axen auf einander, so würde man absolute Geschwindigkeiten von 3 bis 4000 Umgängen in der Secunde erlangen, ohne dafs die relativen Geschwindigkeiten der sich berührenden Stücke eine von 1000 Umgängen, deren Wirkung die Axen erfahrungsmäfsig widerstehen können, überstiegen.

Uebrigens habe ich mich hier ganz unnöthigerweise über die Möglichkeit der Verwirklichung einer Geschwindigkeit von 4 bis 5000 Umgängen in der Secunde ausgelassen, da ich mit einer Geschwindigkeit von 1000 Umgängen meinen Zweck erreichen kann, und ein anderes Mittel habe, die zu messenden Ablenkungen zu vergrößern, nämlich: die Vervielfältigung der Spiegel.

Wie schon gezeigt, bilden zwei parallele Strahlen, die nach einander zu einem rotirenden Spiegel gelangen, nach der Reflexion einen gewissen Winkel, den ich α nennen will; allein in ihren früheren *Abstandsbeziehungen* ist nichts geändert; zwischen dem vorderen der beiden reflectirten Strahlen und dem hinteren ist genau derselbe Zwischenraum wie zwischen den directen Strahlen. Fallen sie also auf einen zweiten Spiegel, der in einem mit der Geschwindigkeit des ersten übereinstimmen-

den Sinn rotirt, so kommt zu der früheren Ablenkung eine neue Gröfse α hinzu. Der Winkel zwischen beiden Strahlen wird also verdoppelt. Mit Hülfe eines dritten, vierten u. s. w. Spiegels wird man diesen Winkel auf 3α , 4α u. s. w. bringen können. So wird die Reflexion an ebenen Spiegeln ein Mittel zu Vergrößerung des Winkels, was, beiläufig gesagt, auf dem ersten Blick ziemlich paradox erscheinen kann.

Von der Sichtbarkeit der Bilder, deren relative Lagen zur Lösung der vorgesetzten Aufgabe dienen sollen.

Bilder, die durch Reflexion an äußerst schnell rotirenden Spiegeln erzeugt werden, haben natürlich nur eine sehr kurze Dauer. Könnte es nun nicht geschehen, daß unterhalb einer gewissen Erscheinungsdauer unser Auge für die Wirkung des Lichts, selbst des intensivsten, unempfindlich wäre? Ohne Zweifel läßt sich nicht a priori darauf antworten; allein glücklicherweise hat Hr. Wheatstone bei seinen elektrischen Versuchen im rotirenden Spiegel deutliche Bilder von Funken gesehen, die weniger als ein Milliontel einer Secunde dauerten. Ich würde, wenn es nicht nothwendig wäre, keine größeren Geschwindigkeiten als der englische Physiker anwenden; bis zu diesem Punkte wäre noch die Möglichkeit meines Versuches vollkommen festgestellt, müßte man, streng genommen, nur mit elektrischem Lichte operiren, denn ich habe vor vielen Jahren bewiesen, daß die Strahlen jeglichen Ursprungs, die der Sonne und eines Leuchtwurms, die eines Sterns und die vom faulen Holz u. s. w., auf gleiche Weise gebrochen werden, folglich gleiche Geschwindigkeiten haben.

Wird man das Licht durch die zum Versuch erforderlichen Dicken der Flüssigkeit wahrnehmen können?

Bouguer experimentirte mit dem Lichte einer schwachen Fackel, welches durch einen hölzernen, mit

Wasser gefüllten Kanal von ungefähr 10 *F. Länge* ging. Ueberdies war der Kanal an den Enden durch Glasscheiben von mittelmäßiger Beschaffenheit verschlossen. Auf seinem Durchgange durch die *beiden Glasscheiben* und die *zehn Fufs Wasser* schwächte sich das Licht im Verhältniß 14 zu 5. Es besafs also bei seinem Austritt noch über ein Drittel seiner ursprünglichen Intensität.

Das Wasser, Meerwasser aus der Mitte des Hafens von Croisic, war nicht mit aller Sorgfalt filtrirt. Bei Anwendung aller möglichen Vorsichtsmafsregeln schätzt Bouguer die Intensität des Lichts, nach seinem Durchgange durch die zehn Fufs Wasser, auf $\frac{3}{5}$ und selbst $\frac{3,5}{5}$ der ursprünglichen.

Lassen nun von der ursprünglichen Intensität des Lichts

| | |
|----------------------|---------------------------|
| 10 Fufs Wasser durch | $\frac{3}{5} = 1,7,$ |
| so entsprechen: | |
| 20 Fufs | $\frac{9}{23} = 2,3$ |
| 30 - - - | $\frac{27}{123} = 4,6$ |
| 40 - - - | $\frac{81}{625} = 7,7$ |
| 50 - - - | $\frac{243}{3123} = 12,8$ |
| 60 - - - | $\frac{729}{13623} = 17$ |
| 70 - - - | $\frac{1}{35}$ |
| 80 - - - | $\frac{1}{39}$ |

Zahlenwerthe zum Erweise, dafs man, ohne bei der Rotationsgeschwindigkeit und bei der Länge der Flüssigkeitssäule die vorhin gesteckten Gränzen zu überschreiten, die Unterschiede der Ablenkungen sichtbar machen kann, die zwei ursprünglich parallele, aber zum Theil durch Luft, zum Theil durch eine Flüssigkeit zum Spiegel gelangende Strahlensysteme erleiden.

Um vorweg jeden Einwurf zu beseitigen, nehme ich an, dafs man mit einem guten Fernrohr auf den Spiegel visire, und dafs der Winkel, um welchen die beiden Bilder auseinanderweichen müssen, damit der Beob-

achter sicher sey, daß eine Ablenkung stattfinde, eine *Bogenminute* betrage.

Eine Ablenkung von einer *Minute* würde entspringen aus Reflexionen bei zwei Lagen des Spiegels, die um eine *halbe Minute* gegen einander neigen. Untersuchen wir also zunächst, wie viel Zeit ein Spiegel, der 1000 Umgänge in der Secunde macht, zur Beschreibung einer halben Bogenminute gebraucht.

Tausend Kreisumfänge sind 360000 Grade oder 360000×60 , d. h. 21600000 Minuten. In einer Zeitsecunde durchläuft also der Spiegel 21600000 Bogenminuten. Eine *Bogenminute* beschreibt er demnach in $\frac{1}{21600000}$ Zeitsecunde, und eine *halbe Bogenminute* in $\frac{1}{43200000}$ Zeitsecunde.

Zwei Strahlen, die parallel auf den rotirenden Spiegel fallen, bilden also unter sich, nach der Reflexion, einen Winkel von einer Minute, wenn einer von ihnen um $\frac{1}{43200000}$ Secunde früher als der andere den Spiegel erreicht.

Ersetzen wir die Zeit durch Längen. Suchen wir, um wie viel *Meter* der erstere den zweiten voreilen müsse, damit zwischen den Momenten ihrer Ankunft am Spiegel $\frac{1}{43200000}$ Secunde verstreiche.

Von der *Sonne* gelangt das Licht in 8' 13" oder in 493 Secunden zur Erde. Die Entfernung der Sonne von der Erde beträgt 23600 Erdradien oder 23600×6366000 Meter.

In einer Secunde durchläuft das Licht also:

$$\frac{23600 \times 6366000}{493} \text{ oder } 48 \times 6366000 \text{ Meter.}$$

Daraus folgt weiter, daß in $\frac{1}{43200000}$ Secunde oder in der Zeit, während der der Spiegel sich um eine *halbe Bogenminute* dreht, das Licht $48 \cdot \frac{6366000}{43200000}$ Meter durchläuft. Dieser Bruch beträgt 7,07, oder in runder Zahl 7 Meter.

Damit also zwei parallele Strahlen, nach der Reflexion an einem Spiegel, der tausend Umgänge in einer

Secunde macht, unter sich einen Winkel von einer Minute bilden, ist es nöthig und hinlänglich, dafs einer den andern um 7 Meter vorausseile.

Versuchen wir nun mit diesen Angaben, an die Prüfung der beiden Lichttheorien zu gehen.

Nach der Emissionstheorie *bewegt sich das Licht unvermeidlich* schneller in einer Flüssigkeit als in Luft, und zwar im Verhältnifs des Einfallssinus zum Brechungssinus. Besteht das Licht aber aus Wellen, so *mufs* es sich *langsamer* in der Flüssigkeit als in der Luft bewegen, und zwar im umgekehrten Verhältnifs derselben Sinus.

Ist die Emissionstheorie richtig, so werden Flüssigkeiten und andere brechende Media also Mittel liefern, den Gang des Lichts zu beschleunigen, die Strahlen schneller als sonst zu dem Spiegel führen. Ist dagegen das Licht ein Ergebnifs von Wellen, so werden die Flüssigkeiten das Entgegengesetzte bewirken, die Schnelligkeit der Strahlen vermindern, sie später, als bei alleiniger Bewegung in Luft, zum Spiegel gelangen lassen.

Ein Bündel von Strahlen, die, von einem sehr entfernten Punkt ausgegangen, fast parallel sind, oder durch eine Linse künstlich parallel gemacht worden, sey auf den rotirenden Spiegel gerichtet. Ein Rohr voll Wasser befinde sich, parallel den Strahlen, in deren Bahn eingeschaltet. Das Brechungsverhältnifs für den Uebergang des Lichts aus Luft in Wasser, oder, was nach der Emissionstheorie dasselbe ist, das Verhältnifs der Geschwindigkeit des Lichts im Wasser zu der in Luft ist wie 1336 zu 1000 oder nahe wie 4 zu 3. Da die durchlaufenen Wege sich geradezu wie die Geschwindigkeiten verhalten, so legt das Licht, während es die ganze Länge der mit Wasser gefüllten Röhre durchläuft, in der Luft nur drei Viertel dieser Läng zurück. Der Unterschied dieser beiden Grössen, d. h. ein Viertel der Röhre mit Wasser ist es, welches 7 Meter lang seyn mufs, wenn

man will, daß die reflectirten Strahlen unter sich einen Winkel von einer Minute machen. Die gesammte Länge der Röhre muß also 28 Meter betragen ¹⁾.

Ein lebhaftes Licht wird sicher durch 28 Meter Wasser sichtbar seyn; wenn indess das Bild zu schwach wäre, könnte man zu einem System von zwei rotirenden Spiegeln seine Zuflucht nehmen. Dann würden $\frac{2}{3}$ oder 14 Meter Wasser der nämlichen Abweichung von einer Minute entsprechen. Mit drei Spiegeln würden $9\frac{1}{3}$ Meter zu demselben Resultat führen. Mit vier Spiegeln genügen 7 Meter.

In denselben Hypothesen würden, wenn man die Ablenkung auf eine *halbe* Minute setzte, die erforderlichen Längen der Wasserröhren seyn: für einen Spiegel 14 Meter, für zwei 7, für drei 4,6, für vier 3,5. Jede dieser Zahlen liefse sich noch halbiren, wenn, was wahrscheinlich ist, das Fernrohr einen Winkel von einer Viertelminute wahr zu nehmen erlaubt.

Wählen wir ein stärker brechendes Mittel als das Wasser, z. B. den *Schwefelkohlenstoff*, für den das Geschwindigkeitsverhältniß in Bezug auf Luft wie 1000 zu 1678 ist. Für eine Rotation von 1000 Umgängen eines einzigen Spiegels in einer Zeitsecunde und eine Ablenkung von einer Minute giebt dann dieselbe Rechnung eine Röhrenlänge von: 17,4 Met. ²⁾

| | | |
|---------------------------------|-----|---|
| Für 2000 Umgänge oder 2 Spiegel | 8,7 | - |
| - 3000 - - 3 - | 6,4 | - |
| - 4000 - - 4 - | 4,3 | - |

Diese Röhrenlängen würden sich respective auf 8,7; 4,3; 3,2; 2,1 Meter verkürzen, wenn man nur Ablenkungen von einer *halben Minute* suchen wollte. Könnte

- 1) Eine ähnliche Rechnung, im Sinne der Undulationstheorie gemacht, würde für die Länge der Röhre mit Wasser, die derselben Abweichung von einer Minute entspräche, nur 21 Meter ergeben.
- 2) Nach der Undulationstheorie würde zu der Ablenkung von einer Minute die Länge des Schwefelkohlenstoffs 11 Meter betragen müssen.

man endlich, wie glaublich ist, noch Ablenkungen von einer *Viertelminute* unterscheiden, so würden die Röhrenlängen auf respective: 4,3; 2,1; 1,6 und 1 Meter zurückkommen, wenn man ein, zwei, drei oder vier rotirende Spiegel von 1000 Umgängen in der Secunde anwendete.

Alle diese Zahlen bezeugen die Möglichkeit des vorgeschlagenen Verfahrens; alle zeigen, daß die Ablenkungserscheinungen, bei Kenntniß ihrer Ursache, ein entscheidendes Mittel werden, zwischen der Emissions- und der Undulationstheorie zu wählen. Vielleicht wird man es nicht ungern sehen, zu erfahren, daß dasselbe Resultat durch Beobachtung eines einzigen Bildes erhalten werden könnte.

Zahlreiche Beobachtungen der veränderlichen Sterne haben mich gelehrt, daß die Strahlen von verschiedener Farbe sich im Weltraum, und sehr nahe auch in der Atmosphäre, mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. In der Annahme des Emissionssystems geht daraus nothwendig die Folgerung hervor, daß die rothen Strahlen beim Durchgange durch eine Flüssigkeit weniger schnell gehen als die violetten, und genau im Verhältniß der respectiven Brechungssinus, die einen gemeinschaftlichen Einfallssinus entsprechen. Auch das Undulationssystem verlangt einen Geschwindigkeitsunterschied zwischen den äußersten Strahlen des Spectrums, aber im umgekehrten Sinne: es müssen die rothen Strahlen die schnellere gehen seyn.

Dies gesetzt, falle nun ein *Bündel weißen Lichts* auf den rotirenden Spiegel durch eine Röhre voll *Schwe felkohlenstoffs*, einer Flüssigkeit von ungemeinem Dispersionsvermögen. Die rothen, violetten, orangen, gelben, grünen, blauen Strahlen werden nicht gleichzeitig am Spiegel anlangen; sie werden also ungleich abgelenkt; sie bilden also, nach ihrer Reflexion einen jener

irisirenden Streifen, welche die Physiker Spectra nennen. Bis so weit ist alles gemeinschaftlich bei beiden Lichttheorien; der Unterschied beginnt erst, wenn man auf die Ordnung der Farben achtet. Diese Ordnung wird umgekehrt seyn bei beiden Systemen. Um zu wissen, ob das Licht ein Körper oder eine Welle sey, braucht man also hier nur zu untersuchen, welche Lage das reflectirte Spectrum habe; man braucht nur zu untersuchen, ob das rothe Ende zur Rechten oder Linken liege, und zwar, wohl verstanden, je nach dem Sinne der Rotation des Spiegels.

Sey es, daß man zu dem vorgeschlagenen Versuch elektrische Funken oder ein durch rotirende Blendungen abwechselnd verdecktes und aufgedecktes Licht anwende, so kann es doch geschehen, da sich ihre Aussendungen nicht auf Tausendstel einer Secunde reguliren lassen, daß ein Beobachter, der mit einem Fernrohr von begränztem Gesichtsfeld in einer gegebenen Richtung nach dem Spiegel schaut, das Licht nur zufällig erblicke. Beeilen wir uns also hinzuzufügen, daß wenn die Licht-Erscheinungen sehr oft, z. B. alle Secunden, wiederholt werden, indem man statt eines Spiegels ein rotirendes Prisma von 8 oder 10 Facetten rotiren läßt, viele und entscheidende Ergebnisse zu erhalten sind, wenn mehre Personen zugleich in verschiedenen Richtungen mit Fernröhren beobachten. Ich behalte mir vor, ein andermal das System von Versuchen auseinanderzusetzen, mit Hülfe dessen man, ohne die Himmels-Erscheinungen, die *absolute Geschwindigkeit* des Lichtes darthun und messen kann.

III. *Methode zur Untersuchung von Stahl, Stab- und Guß-Eisen; von Berzelius.*

(Briefliche Mittheilung.)

Das Eisen wird so fein gepulvert als möglich, da die Operation in dem Maafse schneller geht als die Vertheilung größer ist.

Hierauf wird es mit einer Auflösung von Kupferchlorid digerirt, die mehr als hinreichend ist, um es in Eisenchlorür zu verwandeln. Bei einer Temperatur von etwa 50° ist dies nach 24 Stunden geschehen, wenn nicht das Eisen in zu großen Stücken angewendet worden. Mittelst eines Glasstabes erkennt man leicht, ob noch harte Körner vorhanden sind. Die Flüssigkeit wird abgossen und durch den Apparat filtrirt, der weiterhin beschrieben ist. Das zurückgebliebene, mit Kohle vermischte Kupfer wird mit neuem Kupferchlorid übergossen, diesmal concentrirt und mit Salzsäure vermischt, und damit digerirt, bis das Kupfer in der Säure als Chlorür aufgelöst ist. Man darf die zurückgebliebene Kohle nicht durch Papier trennen, aus leicht begreiflichen Gründen. Die Trennung geschieht in folgendem Apparat:

In das ausgezogene Ende der Röhre *AB* ¹⁾ legt man bei *B* eine zusammengedrückte Masse von Asbest, die vorher in Salzsäure gekocht, ausgewaschen und geglüht worden. Man kann statt des Asbests Platinschwamm benutzen, aber nicht mit derselben Sicherheit. Hierdurch wird die Auflösung filtrirt, und zuerst durch Salzsäure das Chlorür und darauf durch Wasser die Salzsäure ausgewaschen. Kommt es nun nicht auf die äußerste Genauigkeit an, so wird der Rückstand in einem Luftstrom getrocknet, der durch ein Chlorcalciumrohr gegangen ist, während die Masse in einem passenden Bad bis etwa

1) Siehe Fig. 1 Taf. I.

130° C. erhitzt wird. — Wenn das Gewicht der Röhre und des Asbests vorher bekannt sind, so erhält man jetzt durch die Wägung der Röhre das Gewicht des Rückstandes. Man nimmt alsdann so viel davon als man frei von Asbest erhalten kann, wägt, verbrennt die Kohle und analysirt den Rückstand.

Aber diese Bestimmung der Kohle ist niemals vollkommen richtig, denn 1) giebt diese Masse, wenn sie in der Röhre erhitzt wird, sowohl in Luft als auch in Sauerstoff immer Producte der trocknen Destillation, die beweisen, daß sich eine Verbindung von Kohle und Wasserstoff, vielleicht auch mit Sauerstoff bildet, wenn die mit dem Eisen chemisch verbundene Kohle ausgeschieden wird; 2) condensirt dieselbe in ihren Poren Luft und Wasser mit einer solchen Kraft, daß sie sich erwärmt, wenn man, nachdem sie im luftleeren Raume getrocknet ist, Luft zuläßt.

Man thut deshalb besser die zurückgebliebene Masse mit dem Asbest herauszunehmen, zuerst mit kohlen-sau-rem Kali zu mischen, und sodann mit dem 30-, 40- bis 50fachen Gewichte von Kupferoxyd, und den Kohlen-gehalt zu bestimmen, wie bei einer organischen Analyse.

Der Rückstand von Stahl und Stabeisen läßt sich in derselben Röhre, in der er abfiltrirt worden, durch einen langsamen Strom von Sauerstoff verbrennen, der über Quecksilber aufgefangen wird, und aus dem man die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren läßt, nach der in den Nachträgen zum 7ten Bande meines Lehrbuchs, S. 628, beschriebenen, verbesserten Methode. Auf diese Weise hat es sich ergeben, daß *gepuddeltes* Eisen nur $\frac{1}{10}$ so viel Kohle enthält als Stabeisen auf gewöhnliche Weise in einem deutschen Frischfeuer bereitet.

Um andere fremde Bestandtheile zu bestimmen, bedient man sich der folgenden Methode:

AB ¹⁾ ist eine Gasentwicklungsflasche, in deren Hals

1) Siehe Fig. 2 Taf. I.

eine starke konische Glasröhre *CD* luftdicht eingeschliffen ist, die wieder ihren eingeschliffenen Stöpsel *E* hat. Die Entwicklungsröhre *FG* tritt aus einem zweiten Tubulus oben aus der Flasche. In dieser Flasche wird das Eisen in verdünnter Salzsäure aufgelöst, nicht weniger als 10 Grammen, oft bedarf man viel mehr. Das Gas wird durch die Röhre *H* geleitet, die ein etwas verdünntes kaustisches Ammoniak enthält, dem salpetersaures Silber beigemischt ist. Um zu verhindern, daß feine, von der Flüssigkeit mit in die Höhe gerissene Theile dem Gase folgen, ist bei *F* ein kleiner Pfropf von Baumwolle eingesetzt. Schwefel, Arsenik und allenfalls auch Phosphor werden von der ammoniakalischen Silberlösung während des langsamen Durchgangs des Gases aufgenommen. Man läßt die Lösung so langsam von Statten gehen, daß mehrere Tage dazu gehören, und erwärmt zuletzt die Flasche. Dabei erhält man immer eine kleine Fällung von Silber, das von ganz reinem Eisen nichts anderes als Kohlen-Silber zu seyn scheint. — Den Niederschlag in der Silberlösung behandelt man am besten auf trockenem Wege mit Salpeter, und scheidet dann nach den gewöhnlichen Methoden Schwefel-, Arsenik- und Phosphor-Säure.

Die Lösung in der Flasche wird von dem Ungelösten abfiltrirt, und dieses auf Arsenik, Phosphor, Vanadin und Talkerde untersucht, entweder nach vorhergegangener Behandlung mit Königswasser, oder nach vorsichtiger Oxydation auf trockenem Wege mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron, wobei indeß die Kiesel-erde nachher zuerst muß abgeschieden werden.

Die Auflösung wird oxydirt durch Salpetersäure, oder noch besser durch Sättigung mit Chlorgas, worauf das Eisenoxyd ausgefällt wird mit *reinem* kohlensauren Bleioxyd, das etwas im Ueberschuß zugesetzt wird. Die Auflösung wird abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen, die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne abge-

dunstet und mit Alkohol von 0,84 behandelt, der das Chlorblei zurückläßt. Den Rückstand der Alkoholsolution untersucht man auf Kalk, Alkali, Mangan und was er sonst enthalten mag. Das Chlorblei kann man durch Schwefelwasserstoff zerlegen und die Flüssigkeit untersuchen.

Den durch kohlensaures Bleioxyd erhaltenen Niederschlag behandelt man auf trockenem Wege mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron. Das nachher ausgezogene Alkali untersucht man auf Thonerde, Phosphorsäure, Arseniksäure und andere mehr.

Auf diese Weise kann schwerlich irgend ein bekannter Körper unentdeckt bleiben.

IV. Beiträge zur organischen Chemie; von C. Löwig und S. Weidmann in Zürich.

I. Ueber das Anemonin.

Das Anemonin findet sich bekanntlich in dem Kraut verschiedener Anemonen, wie in *Anemone Pulsatilla*, *pratensis* und *nemorosa*. Dasselbe wurde von Hagen entdeckt (Crell's chemisches Journ. Bd. II S. 102) und besonders von Schwarz (Magaz. für Pharmac. Bd. X S. 193 und Bd. XIX S. 168) untersucht. Die Untersuchungen des Letzteren geben jedoch über die Natur dieser Substanz keinen Aufschluß, und in den chemischen Werken wird das Anemonin in der Regel als ein festes flüchtiges Oel beschrieben. Die Untersuchung, welche wir mit diesem Stoffe vorgenommen, zeigt aber, daß es zu den flüchtigen Oelen nicht gerechnet werden kann.

Das Anemonin bereitete uns Hr. Apotheker Hübschmann in Stäfa am Zürichersee auf die gewöhnliche Weise

durch Destillation des Krauts der *Anemone Pulsatilla*. Es war ausgezeichnet rein, und in den schönsten weissen Blättern krystallisirt. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

1) 0,284 Anemonin lieferten

0,571 Kohlensäure = 0,1579 Kohlenstoff
0,112 Wasser = 0,0124 Wasserstoff.

Darnach enthalten 100 Theile:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 55,60 |
| Wasserstoff | 4,36 |
| Sauerstoff | 40,04 |
| | <hr/> 100,00. |

2) 0,323 Anemonin lieferten:

0,640 Kohlensäure = 0,1770 Kohlenstoff
0,123 Wasser = 0,0137 Wasserstoff.

100 Theile enthalten demnach:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 54,80 |
| Wasserstoff | 4,24 |
| Sauerstoff | 40,96 |
| | <hr/> 100,00. |

Eine Analyse, welche vorgenommen wurde, um einen etwaigen Stickstoffgehalt zu finden, gab ein negatives Resultat.

Die erhaltenen Resultate führen zu folgender Formel, welche auch durch das Verhalten des Anemonins zu den Alkalien bestätigt wurde:

| | | Berechnet. |
|-------------------|---------------|---------------|
| 7 At. Kohlenstoff | 535,045 | 55,05 |
| 6 - Wasserstoff | 37,438 | 3,85 |
| 4 - Sauerstoff | 400,000 | 41,16 |
| | <hr/> 972,483 | <hr/> 100,00. |

Verhalten des Anemonins zu den Alkalien.

Wird das Anemonin mit einer Auflösung irgend eines Alkalis zusammengebracht, so wird es, besonders in der Wärme, schnell gelöst; in demselben Verhältniß als die Lösung von Statten geht, verliert die Basis die alkalische Reaction, und zuletzt wird eine vollkommen neutrale Flüssigkeit gewonnen. In der Auflösung, welche eine gelbe Farbe angenommen, befindet sich anemoninsaures Alkali; aufser Anemoninsäure, welche jedoch nicht mit der Anemoninsäure von Schwarz verwechselt werden darf, wird bei der Einwirkung der Alkalien auf Anemonin kein anderes Product gebildet.

Anemoninsäure.

Die Anemoninsäure wurde auf folgende Weise gewonnen. Anemonin wurde mit einer Lösung von reinem Baryt zusammengebracht. Schon in der Kälte nimmt eine concentrirte Barytlösung eine gelbe Farbe an. Wird das Anemonin mit einer concentrirten Barytlösung gekocht, so bilden sich anfangs, so lange noch Baryt im Ueberschuß vorhanden ist, rothe Flocken, welche aus basisch anemoninsaurem Baryt bestehen; bei fortwährender Einwirkung des Anemonins verschwinden die Flocken, und es entsteht eine gelbe Lösung von anemoninsaurem Baryt. Zusatz von Baryt erzeugt von Neuem den rothen Niederschlag, welcher durch Anemonin wieder zum Verschwinden gebracht wird.

In die Auflösung des Barytsalzes wurde so lange Kohlensäure geleitet, als noch ein Niederschlag gebildet wurde. Dadurch wurde das vorhandene basische Salz in neutrales verwandelt. Dieses wurde durch einfach essigsaures Bleioxyd zersetzt, und der entstandene voluminöse gelblichweifse Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und sorgfältig ausgewaschen. Die vom anemoninsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit reagirte ganz neutral, was als Beweis dienen kann, dafs das verwandte

Barytsalz gleichfalls ein neutrales gewesen. Das anemoninsäure Bleioxyd wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach erfolgter Zersetzung wurde das Ganze bis zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs erwärmt, und dann die Auflösung der Anemoninsäure vom Schwefelblei abfiltrirt. Durch Verdunstung der Lösung der Anemoninsäure auf dem Wasserbade wurde dieselbe im reinen Zustande gewonnen.

Sie erscheint als eine spröde, durchscheinende, braune Masse, ohne krystallinisches Ansehen. Zerrieben liefert sie ein gelbes Pulver, welches rasch Feuchtigkeit aus der Luft annimmt, und dann eine rothbraune Farbe erhält. Die Anemoninsäure schmilzt bei 100° zu einer öligen Masse. Bei der trocknen Destillation entwickelt sie Dämpfe, welche Lackmus stark röthen, während ein schwarzer, kohligter Rückstand bleibt. In Wasser ist sie leicht löslich; die Auflösung besitzt einen stark sauren Geschmack, und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure mit Heftigkeit aus. In Weingeist ist sie schwierig löslich, und unlöslich in Aether. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0,423 im Wasserbade getrocknete Säure gab
 0,665 Kohlensäure $= 0,1839$ Kohlenstoff
 0,195 Wasser $= 0,0217$ Wasserstoff.

Demnach enthalten 100 Theile:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 43,48 |
| Wasserstoff | 5,13 |
| Sauerstoff | 51,39 |
| | <hr/> 100,00. |

Dieses Resultat entspricht folgender Formel:

| | | Berechnet. |
|-------------------|----------------|---------------|
| 7 At. Kohlenstoff | 535,045 | 44,71 |
| 10 - Wasserstoff | 62,397 | 5,11 |
| 6 - Sauerstoff | 600,000 | 50,18 |
| | <hr/> 1197,442 | <hr/> 100,00. |

Das

Das Bleisalz, welches auf die schon angegebene Weise dargestellt wurde, gab im lufttrocknen Zustande folgende Resultate:

0,530 Bleisalz lieferte:

0,388 Kohlensäure = 0,1073 Kohlenstoff

0,115 Wasser = 0,0128 Wasserstoff.

Ferner gaben 0,446 dieses Salzes, auf einem Uhr-
glase verbrannt, 0,241 Bleioxyd.

100 Theile enthalten demnach:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 20,66 |
| Wasserstoff | 2,41 |
| Sauerstoff | 23,14 |
| Bleioxyd | 53,79 |
| | <hr/> 100,00. |

Dieses entspricht folgenden Atomverhältnissen:

| | | Berechnet. |
|-------------------|----------------|---------------|
| 7 At. Kohlenstoff | 535,045 | 20,25 |
| 10 - Wasserstoff | 62,392 | 2,42 |
| 6 - Sauerstoff | 600,000 | 23,29 |
| 1 - Bleioxyd | 1394,500 | 54,04 |
| | <hr/> 2591,944 | <hr/> 100,00. |

Das Atomgewicht der Säure ist nach dem Versuche 1186 und nach der Rechnung 1197,4.

0,639 des luftleeren Bleisalzes verloren in einem Strom von trockner Luft bei einer Temperatur von 112° C. 0,028. 100 Th. verlieren demnach 4,38 Th. Diese Quantität entspricht genau 1 At. Wasser auf 1 At. Bleisalz. Die Rechnung erfordert einen Verlust von 4,33 Procent.

0,484 bei 112° getrockneten Bleisalzes gaben beim Verbrennen 0,272 Bleioxyd. 100 Th. enthalten also 56,20 Bleioxyd.

Das bei 112° getrocknete Bleisalz besteht daher aus:

| | | Berechnet. |
|-------------------|----------------|---------------|
| 7 At. Kohlenstoff | 535,045 | 21,59 |
| 8 - Wasserstoff | 49,918 | 2,01 |
| 5 - Sauerstoff | 500,00 | 20,16 |
| 1 - Bleioxyd | 1394,500 | 56,24 |
| | <hr/> 2479,463 | <hr/> 100,00. |

Die freie Säure enthält demnach 1 At. Hydratwasser, und entspricht der Formel $C_7H_8O_5 + Aq.$

Die wasserfreie Säure besteht aus :

| | | Berechnet. |
|-------------------|----------------|---------------|
| 7 At. Kohlenstoff | 535,045 | 49,34 |
| 8 - Wasserstoff | 49,918 | 4,60 |
| 5 - Sauerstoff | 500,000 | 46,06 |
| | <hr/> 1084,963 | <hr/> 100,00. |

Das Atomgewicht der Säure ist nach dem Versuche 1087, und nach der Rechnung 1084,06; ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehaltes, oder 9,21. Bei der Bildung der Anemoninsäure wird also vom Anemonin 1 At. Wasser in seine Bestandtheile aufgenommen; dadurch entsteht die wasserfreie Säure, welche mit 1 At. Wasser das Hydrat und mit 1 At. Basis die wasserfreien Salze bildet.

| | |
|-------------------|-------------|
| 1 At. Anemonin | $C_7H_6O_4$ |
| 1 - Wasser | H_2O |
| 1 - Anemoninsäure | $C_7H_8O_5$ |

Anemoninsäure Salze.

Die anemoninsäuren Salze scheinen nicht krystallisiren zu können, sie sind fast alle in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Weingeist.

Anemoninsaures Kali kann sowohl durch Auflösen des Anemonins in reiner Kalilösung, als durch Sättigen der Anemoninsäure mit kohlensaurem Kali erhalten wer-

den. Eine concentrirte Kalilösung giebt mit Anemonin in der Kälte eine braune Lösung; durch Kochen wird die Auflösung des Anemonins beschleunigt. Die Flüssigkeit wird ganz dunkelbraun und dickflüssig; im verdünnten Zustand erscheint sie braungelb. Wird die Lösung zur Trockne verdampft, so wird eine schwarzbraune Masse erhalten, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löst.

Baryt verbindet sich, wie schon oben angegeben wurde, in zwei Verhältnissen mit der Anemoninsäure. Das neutrale Salz giebt beim Abdampfen eine gelbbraune Masse, welche sich in Wasser löst. Aus der wässrigen Lösung wird das Salz durch Weingeist in gelben Flokken niedergeschlagen.

Ammoniak wirkt in der Kälte nicht auf Anemonin; und selbst durch Kochen geht die Bildung der Anemoninsäure nur langsam von Statten. Im Anfange des Kochens wird das Anemonin zwar gelöst, aber beim Erkalten krystallisirt es aus seiner Lösung wieder unverändert heraus; nur durch fortgesetzte Digestion kann das Anemonin in Anemoninsäure verwandelt werden. Die Lösung des anemoninsäuren Ammoniaks besitzt eine gelbe Farbe, und nach dem Abdampfen bleibt eine röthliche Masse zurück, welche, mit Kali zusammengebracht, augenblicklich Ammoniak entwickelt. Das anemoninsäure Ammoniak löst sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist. In hoher Temperatur wird es zersetzt.

Eine Auflösung von neutralem anemoninsäuren Baryt oder Ammoniak giebt allein mit Bleioxyd-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd- und Silberoxyd-Salz voluminöse gelblichweifse Niederschläge; mit anderen Salzen wird keine Reaction beobachtet.

Das Bleisalz besitzt, sowohl im gewöhnlichen als in dem bei 112° getrockneten Zustande, eine gelbe Farbe.

Verhalten des Anemonins zu den Säuren.

Zu den einzelnen Säuren verhält sich das Anemonin auf verschiedene Weise.

Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird das Anemonin durch längeres Kochen mit braungelber Farbe gelöst; beim Verdünnen und Erkalten krystallisirt kein Anemonin heraus, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wurde. Wird die Lösung im Wasserbade abgedampft und der Rückstand längere Zeit erwärmt, um die Salzsäure vollständig zu entfernen, so bleibt reine Anemoninsäure, mit allen oben angeführten Eigenschaften, zurück.

0,399 der erhaltenen Säure gaben:

0,628 Kohlensäure = 6,1736 Kohlenstoff

0,190 Wasser = 0,0211 Wasserstoff.

Auf 100 Theile berechnet:

| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 43,51 |
| Wasserstoff | 5,29 |
| Sauerstoff | 51,20 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Starke Salpetersäure löst das Anemonin beim Kochen unter Entwicklung von Stickoxydgas auf. Wird das Kochen nicht lange fortgesetzt, so fällt beim Verdünnen der Lösung eine weißse Substanz in feinen Nadeln zu Boden. Eine Analyse derselben zeigt, daß es noch unverändertes Anemonin war.

0,240 Substanz gaben:

0,479 Kohlensäure = 0,1313 Kohlenstoff

0,091 Wasser = 0,0101 Wasserstoff

100 Theile enthalten:

| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 54,71 |
| Wasserstoff | 4,11 |
| Sauerstoff | 41,18 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Wird das Kochen mit der Salpetersäure längere Zeit fortgesetzt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser kein Anemonin mehr zu Boden. Die Lösung bleibt farblos; beim Sättigen mit Ammoniak wird sie gelb. Wird sie mit Ammoniak gesättigt, so giebt sie mit Bleioxydsalz weisse Niederschläge. Ob durch Einwirkung der Salpetersäure auf Anemonin neben Kleesäure und anderen Producten auch Anemoninsäure gebildet werde, bleibt also dahin gestellt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Anemonin in der Kälte ohne Färbung auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt unverändertes Anemonin zu Boden. Wird die Lösung gekocht, so entwickelt sich schweflige Säure und die Masse färbt sich braun. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Anemonin nach längerem Kochen mit röthlichgelber Farbe gelöst. Wird diese Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und abgedampft, so bleibt als Rückstand eine dunkelgelbe Masse, welche keinen Baryt enthält, sich in Wasser nicht mehr vollständig löst und neutral reagirt. Diese Substanz ist weder Anemonin noch Anemoninsäure.

II. Ueber das Petersilienöl.

Auch dieses Oel wurde von Hrn. Hübschmann aus den Petersiliensaamen durch Destillation gewonnen. Es besitzt eine grünlichgelbe Farbe. Wird es mit Wasser destillirt, so zerfällt es in ein flüssiges Oel, welches überdestillirt, und in ein festes, welches in der Retorte zurückbleibt. Dieselbe Trennung läßt sich auch durch Destillation ohne Wasser bewerkstelligen.

Wird das Oel für sich einer Destillation unterworfen, so beginnt es bei 210° C. zu sieden. Der Siedepunkt steigt jedoch fortwährend, und in demselben Verhältnisse verdickt sich die Flüssigkeit; zuletzt gelangt man zu einem Punkt, bei welchem der Rückstand in

der Retorte zu einer festen Masse erstarrt, ohne dass eine Zersetzung des Oels bemerkt wird. Das Oel, welches wir untersuchten, war nicht lange vor unseren Versuchen dargestellt worden.

Flüssiges Oel.

Wird bei der Destillation des gemischten Oels das Uebergehende in verschiedenen Perioden aufgefangen und die ersten Partien einer abermaligen theilweisen Destillation unterworfen, so wird zuletzt ein farbloses leichtflüssiges Oel gewonnen, welches leichter ist als Wasser, zwischen 160° bis 170° C. kocht, und den Petersiliengeruch in einem ausgezeichneten Grade besitzt.

1) 0,261 Substanz gaben:

0,824 Kohlensäure = 0,2279 Kohlenstoff

0,278 Wasser = 0,0309 Wasserstoff.

Demnach enthalten 100 Theile:

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 87,28 |
| Wasserstoff | 11,84 |
| | <hr/> |
| | 99,12. |

2) 0,255 Oel gaben:

0,812 Kohlensäure = 0,2245 Kohlenstoff

0,273 Wasser = 0,0303 Wasserstoff.

100 Theile:

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 88,04 |
| Wasserstoff | 11,88 |
| | <hr/> |
| | 99,92. |

Diese Analysen führen also zur Formel:

| | |
|-------------------|---------|
| 5 At. Kohlenstoff | 88,46 |
| 8 - Wasserstoff | 11,54 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Dieses Oel ist also mit dem Terpenthinöl und Citronenöl isomerisch oder polymerisch. Eine Bestimmung

des specifischen Gewichts des Dampfes wurde versucht, führte aber zu keinem Resultate, weil sich das Oel sichtbar in der hohen Temperatur zersetzte.

Salzsaures Gas wird unter Wärmeentwicklung von dem Oele aufgenommen, zugleich nahm das Ganze eine Farbe an.

Das feste Oel.

Der in der Retorte zurückgebliebene feste Theil vom rohen Petersilienöl besaß eine braune Farbe, und hatte das Ansehen eines Harzes. Um das noch vorhandene flüssige Oel hinwegzunehmen, wurde der Rückstand in der Retorte mit Weingeist gekocht, in welchem der feste Theil nur schwierig löslich ist, und dann das Ganze mit Wasser vermischt. Der in Weingeist gelöste Theil des festen Oels fiel zu Boden, während der flüssige in Gestalt von Tropfen auf der Oberfläche schwamm. Das feste Oel wurde vom Wasser befreit und längere Zeit im Wasserbade geschmolzen. Nach dem Erkalten blieb eine braune, in dünnen Lagen durchscheinende, harzige, geruch- und geschmacklose Masse zurück. Alle Versuche, diese Substanz farblos zu erhalten, schlugen fehl; das Verhalten des gewöhnlichen Petersilienöls zum Wasser zeigt jedoch, daß dieselbe in ihrem reinen Zustande farblos ist. Der feste Theil des Petersilienöls läßt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen; bei einer höheren Temperatur wird es zerstört. Wird es mit Wasser übergossen, so läßt sich das Wasser abdestilliren, ohne daß eine Spur mit den Wasserdämpfen übergeht.

1) 0,438 Substanz gaben:

| | |
|-------------------|-----------------------|
| 1,322 Kohlensäure | = 0,3102 Kohlenstoff |
| 0,311 Wasser | = 0,0345 Wasserstoff. |

Demnach enthalten 100 Theile:

| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 70,82 |
| Wasserstoff | 7,88 |
| Sauerstoff | 21,30 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

2) 0,301 Substanz gaben:

| | |
|-------------------|-----------------------|
| 0,767 Kohlensäure | = 0,2121 Kohlenstoff |
| 0,228 Wasser | = 0,0253 Wasserstoff. |

In 100 Theilen:

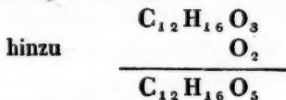
| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 70,27 |
| Wasserstoff | 7,94 |
| Sauerstoff | 21,59 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Diese Analysen nähern sich der Formel $C_{12}H_{16}O_3$.

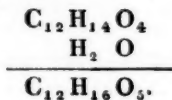
Berechnet.

| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 69,66 |
| Wasserstoff | 17,58 |
| Sauerstoff | 22,76 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Blanchet und Sell haben für den Petersilien-
kampher die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ gefunden (Annalen,
Bd. XXIX S. 134). Wird mit dieser Formel die des fe-
sten Theils vom Petersilienöl verglichen, so liegt die
Vermuthung nahe, daß durch Oxydation des letzteren
der Kampher gebildet werde. Treten nämlich zu



so können entstehen:



III. Untersuchungen mit dem destillirten Wasser der Blüthen von *Spiraea Ulmaria*.

Wird das destillirte Wasser der Blüthen von *Spiraea Ulmaria*, welches durch öftere Cohobation erhalten wurde, einigemal mit reinem Aether geschüttelt, so verliert das Wasser, wenn der aufgelöste Aether durch mäßige Erwärmung entfernt wird, vollständig seinen Geruch. Wird der abgeschiedene Aether mit einer verdünnten Kalilauge geschüttelt, so färbt sich diese augenblicklich gelb. Wird der Aether, nachdem er mit Kali behandelt war, verdunstet, so bleibt ein farbloses Oel zurück, welches sich ganz indifferent verhält, und den Geruch der Blüthen der *Spiraea* in einem ausgezeichneten Grade besitzt. Wird die alkalische Flüssigkeit mit etwas Phosphorsäure übersättigt und dann das Ganze einer Destillation unterworfen, so destillirt im Anfange ein flüssiges saures Oel über. Wenn der Inhalt in der Retorte anfängt fest zu werden, sublimiren lange Nadeln, welche sich im Retortenhalse condensiren; diese Nadeln besitzen ebenfalls saure Eigenschaften. Hieraus ergiebt sich, daß im destillirten Wasser der *Spiraea Ulmaria* zwei Säuren und ein indifferentes Oel enthalten sind.

Das indifferente Oel.

Dieses Oel, welches im destillirten Wasser wenigstens in derselben Quantität enthalten ist, wie das saure, scheint aus zwei Oelen zu bestehen; wird es nämlich einer niederen Temperatur ausgesetzt, so geseht ein Theil, während ein anderer flüssig bleibt. Der Geruch des Oels hat viel Aehnlichkeit mit dem des Honigs, und der Geruch des Wassers, welches durch Destillation der Spiräablumen erhalten wird, scheint hauptsächlich von diesem indifferenten Oele herzurühren. Um es zu entwässern, wurde es mehrere Tage auf Chlorcalcium gestellt.

1) 0,489 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

1,261 Kohlensäure = 0,3484 Kohlenstoff

0,446 Wasser = 0,0496 Wasserstoff.

Dieses beträgt auf 100 Theile:

| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 71,25 |
| Wasserstoff | 10,14 |
| Sauerstoff | 18,51 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

2) 0,394 Substanz gaben:

1,014 Kohlensäure = 0,2804 Kohlenstoff

0,374 Wasser = 0,0415 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|--------|
| Kohlenstoff | 71,17 |
| Wasserstoff | 10,56 |
| Sauerstoff | 18,27 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

was ziemlich genau mit der Formel $C_{10}H_9O_2$ übereinstimmt. Chlor wirkt mit Heftigkeit auf das Oel, es entweicht viele Chlorwasserstoffsäure, während eine dickliche, grünlich gefärbte, chlorhaltige Masse zurückbleibt.

Das saure Oel.

Das saure Oel ist bereits schon der Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen (diese Annalen, Bd. XXXVI S. 385). Was die physikalischen Eigenschaften dieses Oeles anbetrifft, welches wir vorläufig Spiräasäure nennen wollen, so beziehen wir uns auf das, was bereits in der früheren Abhandlung angegeben, und bemerken bloß, daß der Siedpunkt des Oels zwischen 160° bis 170° zu liegen scheint. In gegenwärtiger Abhandlung werden wir daher allein nur dessen chemische Verhältnisse behandeln. Wir waren in den Stand gesetzt unsere Untersuchung mit einigen Unzen Spiräasäure vorzu-

nehmen. Um sicher zu seyn, daß die Spiräasäure frei war von indifferentem Oele, haben wir dieselbe zuvor an Kali gebunden, das Kalisalz zur Trockne verdunstet, mit Aether ausgewaschen, dann wieder durch Phosphorsäure abgeschieden und zuletzt längere Zeit auf Chlorcalcium gestellt. Die Verbrennung versuchten wir anfangs mit Kupferoxyd; sie gelingt aber nicht vollständig. Die Säure bildet nämlich im Anfang mit dem Kupferoxyd ein Salz, und verliert dadurch ihre Flüchtigkeit. Bei der späteren Verbrennung reicht der Sauerstoff des mit der Säure verbundenen Kupferoxyds nicht hin zur vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs. Alle Verbrennungen wurden daher, wenn nicht ausdrücklich Kupferoxyd genannt ist, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

1) 0,339 Substanz gaben:

0,830 Kohlensäure = 0,2295 Kohlenstoff
0,161 Wasser = 0,0179 Wasserstoff.

100 Theile enthalten:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 67,70 |
| Wasserstoff | 5,28 |
| Sauerstoff | 27,02 |
| | <hr/> 100,00. |

2) 0,340 Substanz lieferten:

0,832 Kohlensäure = 0,230 Kohlenstoff
0,161 Wasser = 0,0179 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 67,68 |
| Wasserstoff | 5,27 |
| Sauerstoff | 27,05 |
| | <hr/> 100,00. |

Auf Atome berechnet:

| | | Berechnet. |
|--------------------|---------|------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,60 | 67,69 |
| 12 - Wasserstoff | 74,88 | 5,10 |
| 3 - Sauerstoff | 400,00 | 27,21 |
| <hr/> | | |
| 1 At. Spiräasäure | 1468,54 | 100,00. |

Bei Anwendung des Kupferoxyds zum Verbrennen wurden erhalten:

a) 64,74, b) 65,31, c) 65,87 Procent Wasserstoff.

Spiräasäure Salze.

1) *Spiräasaurer Baryt*. Dieses Salz wurde auf folgende Weise erhalten: Die Spiräasäure wurde in Wasser gelöst und mit starkem Barytwasser geschüttelt. Dabei wurde Sorge getragen, daß die Säure in Ueberschuß vorhanden war. Der erhaltene gelbe Niederschlag wurde mehrmals bei abgehaltener Luft ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich; die Lösung besitzt eine hellgelbe Farbe.

1) 0,396 Barytsalz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,570 Kohlensäure = 0,1576 Kohlenstoff

0,107 Wasser = 0,1188 Wasserstoff.

2) 0,460 Barytsalz gaben:

0,235 kohlensauren Baryt = 0,182 Baryt.

Wird nun angenommen, was nach den neusten Versuchen von Fellenberg sehr wahrscheinlich ist, daß beim Verbrennen des Bleisalzes mit Kupferoxyd kohlen-saurer Baryt zurückbleibt, so würde die eben angegebene Quantität Barytsalz 0,0453 Kohlensäure = 0,0120 Kohlenstoff zurückbehalten.

100 Theile Barytsalz enthalten demnach:

| | |
|-------------|---------|
| Kohlenstoff | 42,95 |
| Wasserstoff | 3,00 |
| Sauerstoff | 14,48 |
| Baryt | 39,57 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

| | Berechnete Formeln. | Berechnet. |
|--------------------|---------------------|--------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 40,99 |
| 12 - Wasserstoff | 74,88 | 3,09 |
| 4 - Sauerstoff | 400,00 | 16,49 |
| 1 - Baryt | 956,88 | 39,43 |
| | <hr/> 2425,42 | <hr/> 100,00 |

oder:

| | | |
|--------------------|---------------|---------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 42,99 |
| 10 - Wasserstoff | 62,40 | 2,70 |
| 3 - Sauerstoff | 300,00 | 12,96 |
| 1 - Baryt | 956,88 | 41,35 |
| | <hr/> 2312,93 | <hr/> 100,00. |

Nach der zweiten Formel wurden 2,2 Proc. durch die Analyse zu wenig erhalten. Dagegen stimmen Kohlenstoff und Wasserstoff sehr genau mit der zweiten Formel überein, so dass wohl mit Gewissheit angenommen werden kann, dass die Zusammensetzung der Säure im Barytsalz der Formel $C_{13}H_{10}O_3$ entspricht.

2) *Spiräsaures Bleioxyd*. Essigsäures Bleioxyd wurde mit saurem spiräsaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher entsteht, ist hellgelb und in Wasser unauflöslich. Das bei 100° getrocknete Salz wurde bei 160° längere Zeit mit einem Strom trockner Luft in Berührung gelassen. Dabei wurde kein Gewichtsverlust bemerkt.

1) 0,697 spiräsaures Bleioxyd, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

0,602 Kohlensäure = 0,1670 Kohlenstoff
0,107 Wasser = 0,119 Wasserstoff.

Dieses beträgt für 100 Theile:

Kohlenstoff 23,96
Wasserstoff 1,71.

2) 0,201 Bleisalz auf einem Uhrglase verbrannt, hinterliessen 0,125 eines Gemenges von metallischem Blei und Bleioxyd. Nachdem das Bleioxyd mit Essigsäure

ausgezogen war, blieben 0,091 metallisches Blei zurück, welche 0,098 Bleioxyd entsprechen. 0,201 Bleisalz enthalten demnach 0,132 Bleioxyd, und 100 Theile

Bleioxyd 65,67

100 Theile Bleisalz enthalten demnach:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 23,96 |
| Wasserstoff | 1,71 |
| Sauerstoff | 8,66 |
| Bleioxyd | 65,67 |
| | <hr/> 100,00. |

Nach Atomen:

| | | Berechnet. |
|--------------------|---------------|---------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 25,20 |
| 10 - Wasserstoff | 62,40 | 1,58 |
| 3 - Sauerstoff | 300,00 | 7,61 |
| 2 - Bleioxyd | 2789,00 | 65,61 |
| | <hr/> 4145,06 | <hr/> 100,00. |

3) *Spiräsaures Kupferoxyd*. Essigsäures Kupferoxyd wurde mit saurem spiräsauren Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag ist grasgrün und in Wasser unlöslich. Das lufttrockne Salz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

0,323 dieses Salzes wurden im Platintiegel verbrannt. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure übergossen, abgedampft und wieder geglüht. Es blieben 0,085 Kupferoxyd, was auf 100 Theile 26,32 Th. Oxyd beträgt.

| | | Berechnet. |
|--------------------|----------------|------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | |
| 10 - Wasserstoff | 62,40 | |
| 3 - Sauerstoff | 300,00 | |
| 1 - Kupferoxyd | 495,70 | 26,75 |
| | <hr/> 1851,76. | |

Wird frisch gefälltes Kupferoxyd mit einer Auflö-

sung der Spiräasäure geschüttelt, so entsteht ebenfalls ein grüner Niederschlag, welcher aber ein basisches Salz ist.

4) *Spiräasaures Silberoxyd*. Wird salpetersaures Silberoxyd mit saurem spiräsauren Kali gefällt, so entsteht ein hellgelber Niederschlag. Dieser wird aber schon während des Auswaschens grau und schwarz; nach einiger Zeit ist das Salz vollständig zersetzt. Wird das Silbersalz in einem Becherglase mit Wasser erwärmt, so tritt die Zersetzung augenblicklich ein; die Wandungen des Glases bedecken sich mit einem glänzenden Spiegel von metallischem Silber, die Flüssigkeit wird milchig und hellbraun, und selbst nach Wochen noch nicht klar. Gasentwicklung wird bei der Reduction nicht wahrgenommen.

Verhalten des Chlors zur Spiräasäure.

Das Verhalten des Chlors zur Spiräasäure ist verschieden, je nachdem es trocken mit der, wasserfreien Säure in Berührung gebracht wird, oder auf eine wässrige Lösung derselben einwirkt.

Erste Chlorverbindung.

Wird trocknes Chlorgas mit der Spiräasäure langsam in Berührung gebracht, entweder indem das Chlorgas langsam über das Oel geleitet, oder indem das letztere in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gebracht wird, so gesteht dasselbe nach einiger Zeit zu einer weissen krystallinischen Masse, während Chlorwasserstoffsäure entweicht. Diese Substanz schmilzt weit unter 100° zu einem klaren gelblichen Oel, und sublimirt, etwas stark erwärmt, in langen, durchsichtigen Nadeln. In Weingeist und vorzüglich in Aether ist sie leicht löslich, aber unlöslich in Wasser. Durch freiwilliges Verdunsten der weingeistigen Lösung wird sie in ausgezeichnet schönen Krystallen gewonnen.

1) 0,316 Substanz gaben:

0,600 Kohlensäure. = 0,1659 Kohlenstoff

0,105 Wasser = 0,0117 Wasserstoff.

100 Theile:

Kohlenstoff 52,50

Wasserstoff 3,68.

2) 0,304 Substanz gaben:

0,583 Kohlensäure = 0,1611 Kohlenstoff

0,091 Wasser = 0,0111 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 53,03

Wasserstoff 3,65.

3) 0,278 Substanz wurde mit concentrirter, vollkommen chlorfreier Kalilauge übergossen, abgedampft und geglüht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; es wurden 0,260 geschmolzenes Chlorsilber erhalten. Diese entsprechen 0,0642 Chlor; folglich enthalten 100 Theile:

Chlor 23,09.

4) 0,584 Substanz gaben 0,57 Chlorsilber = 0,1441 Chlor oder 24,6 Procent Chlor.

5) 0,145 Substanz lieferten 0,113 Chlorsilber = 0,0278 Chlor oder 24,6 Procent Chlor.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Formel:

| | | Berechnet. |
|--------------------|---------------|---------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 52,36 |
| 10 - Wasserstoff | 62,40 | 3,29 |
| 4 - Sauerstoff | 400,00 | 21,03 |
| 2 - Chlor | 442,65 | 23,32 |
| | <hr/> 1898,71 | <hr/> 100,00. |

Diese Chlorverbindung verbindet sich mit den Salzbasen zu eigenthümlichen Salzen, welche größtentheils gelb gefärbt sind. Durch Säure wird die Chlorverbindung wieder unverändert abgeschieden. Das Kalisalz ist hellgelb und in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Ba-

Barytsalz besitzt ebenfalls eine gelbe Farbe, ist aber sowohl in Wasser als Weingeist schwer löslich.

Zur Bestimmung der Sättigungscapacität wurde das Barytsalz auf folgende Weise erhalten: Starke Barytlösung wurde mit der Chlorverbindung, welche jedoch in bedeutendem Ueberschufs angewandt wurde, längere Zeit gekocht und dabei die Luft sorgfältig abgehalten. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, einigemal mit Wasser, und dann mit Weingeist und Aether ausgewaschen.

0,484 Barytverbindung wurden in einem Platintiegel mit etwas Schwefelsäure übergossen, abgedampft und geglüht. Es blieben 0,244 schwefelsaurer Baryt zurück, welche 0,0801 Baryt entsprachen.

100 Theile Barytsalz enthalten danach 33,10 Baryt.

| | | Berechnet. |
|-----------------------|----------------|----------------|
| 1 At. Chlorverbindung | 1898,71 | 66,50 |
| 1 - Baryt | 956,88 | 33,50 |
| | <u>2855,59</u> | <u>100,00.</u> |

Zuerst wurde zur Darstellung des Barytsalzes eine andere Methode versucht, welche aber gegen Erwarten eine ganz andere Verbindung lieferte. Die Chlorverbindung wurde mit einem Ueberschufs von Barytwasser behandelt, und das Ganze mit so viel Wasser verdünnt, daß die Verbindung gelöst wurde. Zur Entfernung des überschüssigen Baryts wurde Kohlensäure in die Lösung gebracht, und der kohlensaure Baryt durch Filtration getrennt. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzten sich nach einiger Zeit kleine silberglänzende Krystalle ab, welche bei der Analyse folgende Resultate gaben:

1) 0,238 Substanz gaben:

0,249 Kohlensäure = 0,0689 Kohlenstoff.

0,039 Wasser = 0,0043 Wasserstoff.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVI. 5

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 25,71 |
| Wasserstoff | 1,60. |

2) 0,290 Substanz wurde mit Kalilösung übergossen, abgedampft und geglüht. Aus dem Rückstande wurde die Menge des Baryts und Chlors bestimmt. Es wurden erhalten 0,184 schwefelsaurer Baryt = 0,1208 oder 41,66 Proc. Baryt. Ferner 0,111 Chlorsilber = 0,0274 oder 9,45 Proc. Chlor. Diese Analysen nähern sich am meisten folgender Formel:

| | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------|--------------|---------------|
| 16 At. Kohlenstoff | 26,37 | 25,71 |
| 10 - Wasserstoff | 1,35 | 1,60 |
| 10 - Sauerstoff | 21,52 | 21,58 |
| 2 - Chlor | 9,54 | 9,45 |
| 2 - Baryt | 41,62 | 41,66 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Dieses Salz könnte demnach auch als eine Verbindung betrachtet werden von 3 At. doppelt kohlen-saurem Baryt + 1 At. doppelt chlorspiräsauren Baryt.

| | | | |
|----------------------------------|----------|----------|----------------------|
| 6 At. doppeltkohlen-saurer Baryt | C_6 | O_{12} | B_3 |
| 2 At. - chlorspiräsaure Baryt | C_{26} | H_{20} | O_8 $Chl_4 B_1$ |
| 2 At. Doppelverbindung | C_{32} | H_{20} | O_{20} $Chl_4 B_4$ |

Werden die Salze mit alkalischer Basis einer höheren Temperatur ausgesetzt, so kommen sie bei einer Temperatur, welche weit unter der Rothglühhitze liegt, plötzlich in glühenden Flus und verwandeln sich in Chlormetalle.

Zweite Chlorverbindung.

Wird eine wässrige Lösung der Spiräsaure mit kleinen Quantitäten Chlorwasser in Berührung gebracht, so entsteht die bereits beschriebene Verbindung, welche in

weisen Flocken zu Boden fällt. Werden dieselben mit einem Ueberschuß von Chlor behandelt, so verlieren sie ihre weiße Farbe, werden anfangs gelb, und zuletzt roth und schwarz, während auch das Wasser eine röthliche Farbe annimmt. Eine vollständige Zerstörung der weissen Verbindung ist uns jedoch niemals gelungen. Nachdem keine Einwirkung mehr zu beobachten war, wurde das überschüssige Chlor durch ein Paar Tropfen Ammoniak entzogen, und hierauf das Ganze mit Aether geschüttelt, welcher die neue Verbindung augenblicklich löste. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt ein wenig von der ersten Verbindung heraus. Dieselbe ist zwar etwas gelb gefärbt; durch Waschen mit Weingeist und Wasser zwischen Filtrirpapier wurde sie ziemlich rein erhalten. Eine Analyse auf den Chlorgehalt gab 24 Proc. Chlor, ein Beweis, daß diese Krystalle von der ersten Chlorverbindung nicht verschieden sind.

Nach Verdunstung des Aethers und Entfernung der ersten Chlorverbindung wurde eine rothe ölige Substanz erhalten. Sie wurde mehrmals in Aether und Weingeist gelöst, und durch öfteres Abdampfen und durch Krystallisation so viel wie möglich von der vorigen Verbindung geschieden. Eine vollständige Trennung glauben wir jedoch nicht erreicht zu haben.

Diese rothe Substanz hat ein dickflüssiges Ansehen, und ist bei 25° vollkommen flüssig. Sie besitzt einen stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. In Kali ist sie mit dunkelrother Farbe löslich. Mit Baryt giebt sie eine etwas schwerlösliche Verbindung. Die Auflösung besitzt eine weinrothe Farbe. Sie ist in Aether und Weingeist leicht löslich; auch in Wasser ist sie mit rother Farbe, jedoch nur in geringer Menge löslich.

1) 0,474 Substanz gaben:

0,690 Kohlensäure = 0,1908 Kohlenstoff

0,098 Wasser = 0,0109 Wasserstoff.

5*

100 Theile:
 Kohlenstoff 40,25
 Wasserstoff 2,30.

2) 0,406 Substanz gaben:
 0,579 Kohlensäure = 0,1601 Kohlenstoff
 0,091 Wasser = 0,0101 Wasserstoff.

100 Theile:
 Kohlenstoff 39,43
 Wasserstoff 2,48.

3) 0,279 gaben, mit Kali durch Glühen zersetzt, 0,419 Chlorsilber = 0,1034 Chlor, oder in 100 Theilen:
 37,06 Chlor.

Den Analysen nähern sich folgende Formeln:

| | | Berechnet. |
|--------------------|---------------|---------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 42,69 |
| 8 - Wasserstoff | 49,91 | 2,14 |
| 4 - Sauerstoff | 400,00 | 17,17 |
| 4 - Chlor | 885,30 | 38,00 |
| | <hr/> 2328,87 | <hr/> 100,00. |

Die Abweichungen zwischen dem berechneten und gefundenen Resultate rühren ohne Zweifel von der Unmöglichkeit her, die erste Chlorverbindung vollständig abzuscheiden.

Möglich wäre auch, daß die rothe Verbindung ein Gemenge wäre von:

$C_{13}H_2O_4Cl_3$ mit $C_{13}H_6O_4Cl_6$.

Verhalten des Broms gegen die Spiräasäure.

Durch Zersetzung der Spiräasäure durch Brom können drei verschiedene bestimmte Verbindungen hervorgebracht werden:

Erste Bromverbindung.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn trocknes Bromgas mit der Spiräasäure bei gewöhnlicher Temperatur lang-

sam zusammengebracht wird; oder wenn in ein mit Bromgas gefülltes Gefäß Spiräasäure gebracht wird. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, während eine weißse krystallinische Substanz gebildet wird. Die Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich, und kann aus diesen Lösungen in farblosen Nadeln erhalten werden. In Wasser ist sie unlöslich; bei ungefähr 100° schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch gesteht.

1) 0,364 Substanz lieferten:

0,537 Kohlensäure = 0,1474 Kohlenstoff
0,092 Wasser = 0,0102 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 40,49
Wasserstoff 2,80.

2) 0,392 Substanz auf die schon mehrmals erwähnte Weise mit Kali behandelt, gab 0,382 Bromsilber = 0,7604 oder 40,92 Procent Brom.

3) 0,449 Substanz gaben:

0,674 Kohlensäure = 0,1864 Kohlenstoff.
0,116 Wasser = 0,0129 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 41,00
Wasserstoff 2,85.

4) 0,466 Substanz gaben 0,440 Bromsilber = 0,1847 oder 39,64 Procent Brom.

5) 0,360 Substanz gaben:

0,505 Kohlensäure = 0,1864 Kohlenstoff.
0,097 Wasser = 0,0108 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 38,78
Wasserstoff 3,00

6) 0,236 Substanz gaben 0,230 Bromsilber = 0,0966 oder 40,93 Proc. Brom.

Das Material zu diesen Analysen wurde zu verschiedenen Malen bereitet. Die Verbindung zu den Analy-

sen 1. und 2. wurde mit der größten Sorgfalt bereitet; die zu den Analysen 3. und 4., 5. und 6. enthielt ohne Zweifel eine kleine Spur der 2. Bromverbindung.

Auf Atome berechnet, ergibt sich:

| | | Berechnet. | Gefunden. |
|--------------------|----------------|---------------|----------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 40,34 | 40,49 |
| 10 - Wasserstoff | 62,40 | 2,56 | 2,80 |
| 4 - Sauerstoff | 400,00 | 16,42 | 15,79 |
| 2 - Brom | 978,31 | 40,18 | 40,92 |
| | <u>2434,37</u> | <u>100,00</u> | <u>100,00.</u> |

Mit den Salzbasen bildet die Bromverbindung ähnliche Salze wie die entsprechende Chlorverbindung; dieselben sind im Allgemeinen etwas dunkler gefärbt und schwer in Wasser löslich. Beim Erhitzen zeigen sie dieselbe Erscheinung.

Das Barytsalz wurde ganz auf gleiche Weise wie das der entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt.

0,272 Barytsalz lieferten, mit Schwefelsäure behandelt, 0,059 schwefelsauren Baryt. Diefs entspricht 0,0387 oder 28,46 Procent Baryt.

| | | Berechnet. |
|--------------------|----------------|----------------|
| 1 At. Baryt, | 956,88 | 28,21 |
| 1 - Bromverbindung | 2434,37 | 71,79 |
| | <u>3391,25</u> | <u>100,00.</u> |

Zweite Bromverbindung.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn die wasserfreie Säure in einem Becherglase mit etwas Brom übergossen und das Ganze im Wasserbade so lange erwärmt wird, bis die Bromwasserstoffsäure sich vollständig entwickelt hat. Gewöhnlich wird auf diese Weise ein Gemenge erhalten von der ersten und zweiten Bromverbindung. Sie entsteht gleichfalls, wenn die erste Verbindung mit etwas Brom gelinde erwärmt wird. Am rein-

sten und sichersten wird sie erhalten, wenn eine Auflösung der Spiräasäure in Wasser mit einer Auflösung von Brom in Wasser zusammengebracht wird. Es ist hiebei nur zu beachten, daß die Bromlösung in kleinen Quantitäten zu der Spiräasäurelösung gesetzt, und Sorge getragen wird, daß das Brom nie im Ueberschuß zugegen ist. Es scheidet sich sogleich eine weiße voluminöse Masse aus, welche die reine Bromverbindung ist.

Diese Verbindung schmilzt schon bei einer Temperatur von 60° bis 70° , und verflüchtigt sich bei stärkerer Erhitzung im Wasserbade vollständig. Bei Erkalten erstarrt sie zu einer gelblichweißen krystallinischen Masse. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Aether und Weingeist, und kann durch Verdunstung in schönen Krystallen gewonnen werden.

0,621 Substanz lieferten:

| | |
|-------------------|---------|
| 0,739 Kohlensäure | =0,2043 |
| 0,114 Wasser | =0,0127 |

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 32,93 |
| Wasserstoff | 2,04. |

2) 0,656 Substanz gaben 0,806 Bromsilber = 0,3384 oder 51,50 Procent Brom.

3) 0,473 Substanz gaben:

| | |
|-------------------|----------------------|
| 0,572 Kohlensäure | =0,1582 Kohlenstoff |
| 0,085 Wasser | =0,0094 Wasserstoff. |

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 33,45 |
| Wasserstoff | 1,98. |

4) 0,656 Substanz gaben 0,806 Bromsilber = 0,2494 oder 51,5 Procent Brom.

Ferner wurden erhalten, einmal 49,76 und ein ander Mal 48,57 Procent Brom.

Nach Atomen:

| | | Berechnet. |
|--------------------|----------------|----------------|
| 13 At. Kohlenstoff | 993,66 | 34,08 |
| 19 - Wasserstoff | 56,16 | 1,92 |
| 4 - Sauerstoff | 400,00 | 13,71 |
| 3 - Brom | 1467,46 | 50,29 |
| | <u>2917,28</u> | <u>100,00.</u> |

Auch diese Verbindung bildet mit den Salzbasen Salze, welche sich durch eine intensiv gelbe Farbe auszeichnen. Beim Erhitzen zeigen sie dieselben Verhältnisse, wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Barytsalz wurde wie das der ersten Bromverbindung bereitet. Durch Zersetzung des Barytsalzes auf die angegebene Weise wurden 24,93 Procent Baryt erhalten.

Das Barytsalz besteht daher aus:

| | | Berechnet. |
|--------------------|----------------|----------------|
| 1 At. Baryt | 956,88 | 24,69 |
| 1 - Bromverbindung | 2917,28 | 75,31 |
| | <u>3874,16</u> | <u>100,00.</u> |

Dritte Bromverbindung.

Wird die zweite Bromverbindung mit Brom längere Zeit dem Einfluß des Sonnenlichtes oder der Wärme ausgesetzt, und das verdunstete Brom von Zeit zu Zeit ersetzt, oder wird dieselbe längere Zeit hindurch mit Bromwasser behandelt, so entsteht abermals Bromwasserstoffsäure und eine neue Bromverbindung. Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden durch die Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether, welche Eigenschaft zur Trennung von den übrigen Verbindungen benutzt werden kann. Auch ist sie unlöslich in Kali, und scheint überhaupt mit den Salzbasen keine Salze bilden zu können.

1) 0,388 Substanz lieferte:

0,271 Kohlensäure = 0,0747 Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Wasserstoffs ist mislungen.

2) 0,212 Substanz gaben 0,339 Bromsilber = 0,1423 oder 67,12 Proc. Brom. Das Atomverhältniß zwischen Kohlenstoff und Brom ist wie 13 : 7. Vielleicht entspricht diese Verbindung der Formel $C_{13}H_5O_4Br$?

Bei der Bestimmung des Broms wurde die Verbindung in eine Röhre über glühenden Kalk geleitet.

Verhalten der Spiräasäure zur Salpetersäure.

Wird die Spiräasäure mit einer nicht zu starken Salpetersäure mäßig erwärmt, so verbinden sich beide Körper mit einander, ohne daß eine Gasentwicklung oder sonstige Veränderung beobachtet würde. Beim Erkalten scheidet sich eine gelblichweiße krystallinische Masse aus. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich; er löst sich aber in Weingeist, Aether und concentrirter Salpetersäure. Aus diesen Lösungen wird er durch Vermischen mit Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. Er schmilzt schon weit unter 100° und läßt sich theilweise unverändert destilliren. Beim Erkalten der geschmolzenen Masse bilden sich nadelförmige Krystalle. Mit den Salzbasen giebt die Verbindung eigenthümliche Salze, welche beim Erhitzen explodiren. Säuren scheiden sie wieder unverändert aus:

1) 0,209 Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,395 Kohlensäure = 0,1092 Kohlenstoff

0,077 Wasser = 0,0085 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 49,86

Wasserstoff 3,88.

2) 0,450 Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,800 Kohlensäure = 0,2212 Kohlenstoff

0,140 Wasser = 0,0156 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 49,16 |
| Wasserstoff | 3,42. |

3) 0,346 Substanz gaben im Liebig'schen Apparat (Messen des Stickstoffs nach dem Zurücktreten in die Verbrennungsröhre) 21,5 C. C. feuchtes Stickgas bei 18° und 0,727 Barometerstand. Diefs giebt 6,92 Proc. Stickstoff. Wird hiezu noch 1 Proc. Stickstoff gerechnet, so beträgt dessen Quantität 7,92.

4) 0,344 Substanz gaben 23 C. C. feuchtes Stickgas bei 19° und 0,728 Barometerstand. Diefs giebt 7,43 Proc. und nach der Correction 8,43 Proc. Stickstoffgas.

Diese Analysen stimmen für folgende Formel:

| | | Berechnet. | [Gefunden. | |
|-----------------|---------|------------|-------------|----------|
| | | | 1 und 3. | 2 und 4. |
| C ₁₃ | 993,66 | 48,90 | 49,86 | 49,16 |
| H ₁₀ | 62,40 | 3,07 | 3,88 | 3,42 |
| O ₃ | 800,00 | 8,71 | 7,92 | 8,43 |
| N ₂ | 177,04 | 39,32 | 38,34 | 38,99 |
| | 2033,10 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

und kann demnach durch die Formel $C_{13}H_{10}O_3 + N_2O_5$ ausgedrückt werden. Die Verbindung wäre demnach eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Spiräasäure + 1 At. Salpetersäure. Jedoch würde auch die Formel $C_{13}H_{10}O_4 + N_2O_4$ passen.

Das Barytsalz der salpetersauren Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten: Sie wurde in verdünntem Barytwasser gelöst; aus der Lösung wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die vom kohlen-sauren Baryt getrennte rothgelbe Lösung wurde zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde wieder in Wasser gelöst, nochmals filtrirt, und abermals zur Trockne abgedampft. Es blieb ein rothgelbes, blättriges, krystallinisches Salz zurück, welches sich vollstän-

dig in Wasser auflöste. Es wurde vor der Analyse bei 100° ausgetrocknet.

0,481 Substanz gaben, mit Schwefelsäure behandelt, 0,240 schwefelsauren Baryt. Diese entsprechen 0,1575 oder 32,9 Proc. Baryt.

| | | Berechnet. |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| 1 At. Baryt | 956,88 | 32,00 |
| 1 - salpetersaurer Verbindung | 2033,10 | 68,00 |
| | <hr/> 2989,98 | <hr/> 100,00. |

Wird die Lösung des Barytsalzes mit Bleizuckerlösung zusammengebracht, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer.

0,262 Bleisalz, bei 100° getrocknet, gaben, bei Behandlung mit Schwefelsäure, 0,302 schwefelsaures Bleioxyd = 0,2222 oder 84,73 Proc. Bleioxyd. Diefs entspricht der Formel:

| | | Berechnet. |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| 9 At. Bleioxyd | 12550,5 | 84,65 |
| 1 - salpetersaurer Verbindung | 2033,1 | 15,35 |
| | <hr/> 14583,6 | <hr/> 100,00. |

Theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung der Spiräasäure.

In der vorstehenden Abhandlung wurden die Resultate unserer Untersuchung über die Spiräasäure ohne alle theoretische Einmischung gegeben. Werden die Resultate mit denen verglichen, welche im 36sten Bande dieser Annalen, S. 383 bis 403, mitgetheilt sind, so er giebt sich eine ziemliche Uebereinstimmung. Die Analyse des Oels, mit Kupferoxyd ausgeführt, lieferte damals 66,17 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff, während durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 67,70 Proc. Kohlenstoff und 5,28 Proc. Wasserstoff er-

halten wurde. Aehnliche kleine Abweichungen zeigen sich auch bei den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Die Chlorverbindung, welche sich in der früheren Abhandlung beschrieben findet, so wie die Bromverbindung sind nämlich die gleichen, welche in gegenwärtiger als erste Chlorverbindung und erste Bromverbindung beschrieben sind. Damals wurden für die Chlorverbindung 50 Proc. Kohlenstoff und 23,05 Proc. Chlor erhalten; und gegenwärtig 52,3 Proc. Kohle und 23,09 Proc. Chlor. Aehnlich verhält es sich bei der Bromverbindung. Die salpetersaure Verbindung wurde in der früheren Abhandlung der Spiroilsäure beschrieben. Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab früher 50,9 Proc. Kohle und 3,5 Proc. Wasserstoff, während die jetzigen Analysen 49,86 Proc. Kohle und 3,42 Proc. Wasserstoff geliefert haben. Die kleine Menge der salpetersauren Verbindung, welche früher zu Gebot stand, wurde durch die zwei Elementaranalysen, welche mit derselben vorgenommen, für den Kohlenstoff und Wasserstoff vollkommen verbraucht, und da ich von Hrn. Pagenstecher, dem ich diese Verbindung verdankte, die schriftliche Versicherung hatte, dafs sie stickstofffrei sey, so hielt ich den ganzen Verlust für Sauerstoff. Die ganze Veränderung, welche durch die neueren Untersuchungen in den früher angenommenen Formeln nöthig geworden ist, besteht darin, dafs ein Atom Kohlenstoff mehr angenommen werden mufs.

Wird nun die Frage aufgeworfen: wie ist die Spiroilsäure zusammengesetzt? so versteht es sich von selbst, dafs sie sowohl als ein Hydrat einer Sauerstoffsäure, so wie als eine Wasserstoffsäure betrachtet werden kann, zwei Ansichten, welche überhaupt auf alle organische Säuren ausgedehnt werden können. Ja selbst bei den unorganischen Säuren suchte man die Ansicht geltend zu machen, nach welcher dieselben als Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radicale betrachtet werden. Die

einfacheren Verhältnisse in den unorganischen Verbindungen gestatten, was deren Zusammensetzung anbetrifft, eine leichtere Betrachtung, als die complicirten organischen Verbindungen. Wird angenommen, Schwefelsäurehydrat sey eine Wasserstoffsäure, so muß das Radical derselben mit SO_4 ausgedrückt werden, die schwefelsauren Salze würden der Formel ($\text{R} = \text{Metall}$) $\text{R} + \text{SO}_4$ entsprechen, und SO_4 würde demnach dem Cyan analog zusammengesetzt seyn. Cyan verhält sich, in Beziehung auf seine Verbindungen, fast ganz wie Schwefel und Jod, übernimmt überhaupt die Rolle einer einfachen Substanz. Das Radical SO_4 läßt sich demnach auch mit einem einfachen Radical mit Jod oder Schwefel vergleichen. Nun aber giebt es wasserfreie Sauerstoffsäuren, z. B. die Jodsäure, Phosphorsäure etc. Das Radical der Jodsäure muß aber analog der Schwefelsäure mit $\text{Jd}_2 \text{O}_6$ und das des ersten Hydrats der Phosphorsäure mit $\text{Ph}_2 \text{O}_6$ ausgedrückt werden. Die wasserfreie Jodsäure müßte dann als eine eigenthümliche Verbindung $\text{Jd}_2 \text{O}_5$ betrachtet werden, welche durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff sich in das Radical der Jodsäure umwandle. Es müßte ferner angenommen werden, daß bei der Bildung der wasserfreien Jodsäure 1 At. Sauerstoff vom Radical sich mit 2 At. Wasserstoff der Wasserstoffsäure zu Wasser vereinige. Das Gleiche gilt für die wasserfreie Schwefelsäure. Diese wenigen Betrachtungen zeigen, zu welchen gezwungenen Erklärungen Zuflucht genommen werden muß, wenn die unorganischen Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden sollen.

Bei den wirklichen Wasserstoffsäuren mit einfachem Radical befindet sich auf der einen Seite ein elektro-negatives, auf der andern ein elektro-positives Element. Der saure Charakter der Wasserstoffsäuren steht im genauen Verhältnisse zu der elektro-negativen Natur des Radicals; je mehr dieselbe überwiegend ist über die elektro-positiv des Wasserstoffs, desto stärker ist die saure

Natur der Säure; deshalb wird Schwefelwasserstoff durch Jod, Jodwasserstoff durch Brom und Chlor zersetzt. In diesen Zersetzungen wird das eine Radical durch das andere vollständig abgeschieden, und nur wenn das die Zersetzung bewirkende, nach vollbrachter Zersetzung mit dem bereits abgeschiedenen in Berührung kommt, verbinden sich beide Radicale mit einander. Bei der Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical tritt dasselbe Verhältniß ein; eben so wie bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelwasserstoff Chlorwasserstoff entsteht, wird dieselbe auch gebildet bei der Einwirkung auf Cyanwasserstoffsäure. Im ersten Falle aber wird Schwefel abgeschieden, im letzten hingegen bildet sich gleich bei der ersten Einwirkung des Chlors neben der Chlorwasserstoffsäure Chlorcyan; es wird nicht eine Spur von Cyan entwickelt. Aehnlich verhalten sich alle Cyanverbindungen bei ihrer Zersetzung durch Chlor, Brom oder Jod. Gäbe es kein Cyanquecksilber oder Cyansilber, so wäre vielleicht heute nicht das Cyan im reinen Zustande erkannt. In der Cyanwasserstoffsäure ist das Cyan als negatives Element zu betrachten; im Chlorcyan hingegen als elektro-positives. Die entsprechenden Verbindungen, welche Chlor und Wasserstoff mit dem Cyan bilden, können natürlich nur auf die Atomverhältnisse, aber nicht auf den chemischen Charakter der Verbindung bezogen werden; in letzterer Beziehung findet gerade das Umgekehrte statt wie in ersterer. Das Chlorcyan ist für eine der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Säure anzusehen; in beiden verhalten sich Cyan und Wasserstoff als basische Körper. Aehnlich dem Chlorcyan verhält sich Brom- und Jodcyan. Chlorcyan wird durch Kochen mit Wasser zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure. Jodcyan erleidet keine Zersetzung; dagegen aber verbindet es sich mit Salzbasen und kann aus diesen Verbindungen durch

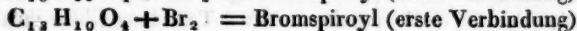
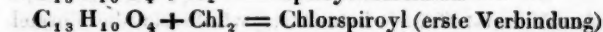
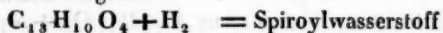
Zusatz von Säuren wieder unverändert ausgeschieden werden.

Bei der Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure durch Chlor verhalten sich Cyan und Wasserstoff elektro-positiv; die neuen Verbindungen sind sich daher auch in chemischer Beziehung gleich. Die Zersetzung erfolgt nicht durch Schwefel, weil derselbe keinen so grossen chemischen Gegensatz darbietet wie das Chlor. Betrachten wir nun irgend eine organische Säure, z. B. die krystallisirte Weinsäure für eine Wasserstoffsäure, und nehmen wir vor der Hand die einfachste Formel $C_4H_4O_6 + H_2$ an, so ergibt sich aus dem bereits Gesagten, daß das Radical $C_4H_4O_6$ so stark elektro-negativ seyn muß, daß die elektro-positiven Eigenschaften von H_2 bei weitem-übersättigt werden. Die Weinsäure wird durch Chlor nicht zersetzt, was nur durch die Annahme erklärt werden kann, daß die elektro-negative Natur des organischen Radicals $C_4H_4O_6$ mindestens der des Chlors das Gleichgewicht halte. Nach dieser Ansicht ist die Weinsäure eine Verbindung von 1 At. Radical mit einem doppelten Wasserstoff. In neuester Zeit wurde von Dumas und Liebig (Annal. XXXXII S. 447) die krystallisirte Weinsäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet von 1 At. Radical mit 4 Doppelatomen Wasserstoff $= C_4H_4O_6 + 4(H_2)$. Nach dieser Formel muß aber jedenfalls die Nichteinwirkung des Chlors sonderbar erscheinen, da, wie bekannt, ein Radical, welches mehre Atome eines anderen Körpers enthält, mit mehr oder minderer Leichtigkeit von denselben abzugeben vermag. Noch unwahrscheinlicher wird die Theorie der Wasserstoffsäuren, wenn das Verhalten des Chlors zu schwachen organischen Säuren berücksichtigt wird.

Die Baldriansäure besteht aus $C_{10}H_{18}O_4 + Aq.$; als Wasserstoffsäure betrachtet, würde sie die Formel $C_{10}H_{18}O_4 + H_2$ erhalten. Wird Tage lang Chlor durch

reine Baldriansäure geleitet, so wird kaum eine Spur von Chlorwasserstoffsäure entwickelt, selbst nicht einmal bei einer höheren Temperatur; die Säure bleibt unzersetzt. Niemand jedoch wird behaupten, wenn die sauren Eigenschaften der Baldriansäure berücksichtigt werden, daß das Radical $C_{10}H_{18}O_4$ eine stärkere oder doch eben so starke elektro-negative Natur besitze wie das Chlor. Das negative Verhalten des Chlors erklärt sich jedoch sehr einfach, wenn die Baldriansäure für das Hydrat einer Sauerstoffsäure gehalten wird.

Ganz verschieden verhält sich die Spiräasäure; Chlor und Brom zersetzen sie schon bei der gewöhnlichen Temperatur, ja im Moment als sie damit in Berührung kommen, es bilden sich neben Wasserstoffsäuren eigenthümliche Chlor- und Bromverbindungen, welche von der Säure sich dadurch unterscheiden, daß 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor Brom vertreten sind. In der Chlorverbindung befinden sich 10 At. Wasserstoff; dieselbe Anzahl ist auch in den Salzen der Spiräasäure und in der Verbindung mit Salpetersäure enthalten. Wird die Spiräasäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, so erklären sich die genannten Erscheinungen sehr leicht. Bei der Zersetzung der Säure durch Chlor tritt dasselbe ein wie bei der Zersetzung der Blausäure; während auf der einen Seite Chlorwasserstoffsäure sich bildet, entsteht auf der andern eine neue Säure, welche die sauren Eigenschaften dem Chlor verdankt, weil sich das Radical der Spiräasäure elektro-positiv gegen das Chlor verhält. Das Radical wurde in der früheren Abhandlung Spiroyl genannt, welchem, nach den neueren Untersuchungen, die Formel $C_{13}H_{10}O_4$ entspricht. Die Verbindungsreihe ist nun folgende:



C_{13}

$C_{13}H_{10}O_4 + N_2O_4 =$ salpetersaure Verbindung

$C_{13}H_{10}O_4 + K =$ Spiroylkalium

u. s. w.

Was die zweite Chlorverbindung, und die zweite und dritte Bromverbindung anbetrifft, so müssen diese als Zersetzungsproducte der ersten Verbindungen betrachtet werden.

Eine andere Frage ist, ob überhaupt ternäre Radicale angenommen werden können. Nach der früheren elektro-chemischen Ansicht glaubte man geradezu die Annahme von ternären Radicalen verwerfen zu müssen; nun aber existiren unzweifelhaft binäre Radicale, und den Anhängern der Meinung, daß keine ternären Radicale existiren, bleibt es unbenommen, sich die drei Elemente binär gepaart mit einander verbunden zu denken. In einem organischen Radicale darf bei seinen Verbindungen auf die Zusammensetzung gar keine Rücksicht genommen werden. So lange sie eine Reihe von Verbindungen zu bilden vermögen, erscheinen sie als einfache Stoffe. Das Aethyl ist ein Radical, weil eine große Reihe von Verbindungen bekannt ist, in welchen der Körper C_4H_{10} enthalten ist. Wird dem Aethyl H_4 entzogen, so entsteht Acetyl, und durch Entziehung von H_6 geht es in Formyl über. Formyl, Acetyl und Aethyl verhalten sich in ihren entsprechenden Verbindungen gleich einem unorganischen Radicale. Aehnlich, wie dem Aethyl Wasserstoff entzogen werden kann, kann auch dem Spiroyl oder dem Chlorspiroyl durch Einwirkung von Chlor noch mehr Wasserstoff entzogen werden. Diese weitere Zersetzung spricht aber nicht gegen die Existenz des Spiroyls. An eine Beständigkeit der organischen Radicale im Sinne eines Elementarstoffes kann und darf natürlich nicht gedacht werden.

Daß das Chlorspiroyl die Fähigkeit besitzt, sich mit den Salzbasen zu verbinden, kann, nach dem bereits Mitgetheilten, nicht auffallen. Das Spiroyl verhält sich zum

Chlor im Chlorspiroyl ähnlich wie der Sauerstoff. Wird in der Chlorsäure das Chlor für das Radical genommen, so muß das Gleiche auch beim Chlorspiroyl der Fall seyn. Die Chlorspiroylsalze sind daher, besonders wenn noch auf den Sauerstoff im Spiroyl Rücksicht genommen wird, in gewisser Beziehung Sauerstoffsalze.

Wenn daher die Eigenschaften der Spiräasäure mit den allgemeinen Verhältnissen der bekannten Wasserstoffsäuren, und namentlich der Blausäure, verglichen werden, so ergibt sich, daß eine große Analogie stattfindet, und daß daher die Annahme eines Radicals Spiroyl nicht zu den Ungereimtheiten gehört. Bis jetzt ist nur eine organische Verbindung bekannt, welche mit der Spiräasäure verglichen werden kann; diese ist der Salicylwasserstoff von Piria (*Compt. rend. VI, p. 620*). Diese Verbindung unterscheidet sich von der Spiräasäure nur durch 1 At. Kohlenstoff mehr; auch in seinen physikalischen Eigenschaften soll dieser Körper, was ich davon mündlich vernommen, sehr mit der Spiräasäure übereinkommen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß jedoch die Spiräasäure auch als das Hydrat einer Sauerstoffsäure angesehen werden kann. Die Entstehung der Chlorverbindung läßt zwei Erklärungen zu: entweder wird das Hydratwasser zersetzt, so daß der Sauerstoff und 1 At. Chlor sich mit der Säure vereinigen, oder es wird der Säure $C_{13}H_{10}O_3$ durch das Chlor H_2 entzogen, wodurch $C_{13}H_8O_3Cl_2$ gebildet werden, welche Verbindung das 1 At. Hydratwasser in sich aufnimmt. Nach der letzteren Erklärung würde die Bildung des Chlorspiroyls mit der Bildung des Chlorals aus dem Aldehyd übereinkommen. Ja selbst eine Vergleichung des Aldehyds mit der Spiräasäure liegt sehr nahe. Wenn jedoch im Allgemeinen das negative Verhalten sehr vieler organischer Säuren, und namentlich solcher, welche in ihren Eigenschaften mit der Spiräasäure übereinkom-

men, wie die Benzoësäure, Baldriansäure etc., gegen Salpetersäure und Chlor berücksichtigt wird, so möchte die Ansicht, daß die Spiräasäure Spiroylwasserstoff sey, der andern, nach welcher sie als ein Hydrat erscheint, vorzuziehen seyn.

Die Brombenzoësäure von Peligot, welche durch Zersetzung des benzoësauren Silberoxyds mit Brom erhalten wird, kommt sowohl in Beziehung auf die Zusammensetzung als auf die Bildung nicht mit dem Chlorspiroyl überein, daher eine Vergleichung beider nicht recht stattfinden kann.

Was die zweite Säure anbetrifft, welche sich im destillirten Wasser der Blüthen der *Spiraea Ulmaria* vorfindet, so sind wir nicht im Stande über dieselbe referiren zu können, weil wir sie bis jetzt nur in sehr geringer Menge erhalten konnten. Sie ist weiß, sublimirt in langen Nadeln, ist im Wasser schwer löslich, und besitzt keinen auffallenden Geruch und Geschmack. Nach einer Elementaranalyse scheint sie sauerstoffreich zu seyn, wenn sie nicht, was sehr wahrscheinlich, Stickstoff enthält. Jedoch können wir bestimmt bemerken, daß sie weder Benzoësäure noch Harnbenzoësäure ist.

Für diejenigen Chemiker, welche sich für die Spiräasäure interessiren, bemerken wir, daß dieselbe im nächsten Jahre vom Hrn. Apotheker Hübschmann in Stäfa am Zürichersee in größerer Menge bereitet werden wird, und von demselben vom nächsten Juli 1839 käuflich zu beziehen ist, welcher bereits uns schon in dem verflossenen Sommer eine nicht unbedeutende Menge dieser interessanten Substanz bereitete.

IV. Ueber die Einwirkung des Chlorätherins auf Chlorkalium.

Wird eine weingeistige Auflösung von Chlorätherin (Oel des ölbildenden Gases) mit einer weingeistigen Auflösung von Schwefelkalium (erhalten durch Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Kohle) vermischt, und die Mischung in einer verschlossenen Flasche längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich nach und nach ein weißes Pulver ab. Zur vollständigen Zersetzung ist jedoch eine Zeit von 10 bis 14 Tagen nöthig. Der Niederschlag wurde von der überstehenden Flüssigkeit abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser das anhängende Chlorkalium entfernt.

Im getrockneten Zustande erscheint die abgeschiedene Substanz als ein äußerst zartes, schwach gelblich gefärbtes Pulver. Es besitzt einen eigenthümlichen süßlichen Geruch, und ist in Wasser und Weingeist unlöslich. Es brennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure, und schmilzt bei einigen Graden über 100° C. Wird es einer trocknen Destillation unterworfen, so fängt es an zu kochen, es entwickeln sich brännbare Gase, und zugleich destillirt eine gelbliche Flüssigkeit über, welche schwefelhaltig ist; im Rückstand bleibt eine schwammige Kohle, welche noch etwas Schwefel enthält.

0,346 Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

0,327 Kohlensäure = 0,0904 Kohlenstoff

0,148 Wasser = 0,0164 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 26,13

Wasserstoff 4,74.

Die Bestimmung des Schwefels geschah auf folgende Weise: Eine gewisse Menge der Verbindung wurde, mit einem Gemenge von reinem salpetersauren Kali und kohlen-saurem Kali innig vermischt, in eine Verbrennungs-

röhre gebracht, und an das Gemenge noch mehrere Zoll Salpeter und kohlenaures Kali gelegt. Die Verbrennung wurde wie bei einer organischen Analyse ausgeführt. Nach Vollendung der Operation wurde der Inhalt der Röhre in Wasser gelegt, mit Salzsäure übersättigt und die Schwefelsäure durch eine Lösung von Chlorbaryum gefällt. Die Verbrennung in einem Tiegel kann ohne einen Verlust an Schwefel nicht vorgenommen werden, und durch Salpetersäure oder Königswasser kann, wie sogleich gezeigt wird, der Schwefel nicht vollständig oxydirt werden.

0,233 Substanz gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 1,188 schwefelsauren Baryt $= 0,1628$ oder 69,87 Procent Schwefel.

100 Theile enthalten daher:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 26,13 |
| Wasserstoff | 4,74 |
| Schwefel | 69,87 |
| | <hr/> 100,74. |

Diese Verbindung entspricht demnach der Formel CH_2S , oder, wenn das ölbildende Gas in derselben angenommen wird, der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_4$.

| | | Berechnet. |
|-------------------|---------------|---------------|
| 4 At. Kohlenstoff | 305,74 | 26,37 |
| 8 - Wasserstoff | 49,92 | 4,30 |
| 4 - Schwefel | 804,66 | 69,33 |
| | <hr/> 1160,32 | <hr/> 100,00. |

Das Schwefelkalium, welches zur Zersetzung des Oels des ölbildenden Gases angewandt wurde, war größtentheils Doppelt-Schwefelkalium; die Bildung des Schwefelätherins, wie wir diesen neuen Körper nennen wollen, besteht sehr einfach in einem gegenseitigen Austausch der Bestandtheile.

| | | |
|--------------------------------|------------------------|-----------|
| 1 At. Chlorätherin | $C_4 H_8 Cl_4$ | |
| 2 Doppelt-Schwefelkalium | | $S_4 K_2$ |
| bilden: | $C_4 H_8 Cl_4 S_4 K_2$ | |
| 1 At. Vierfach-Schwefelätherin | $C_4 H_8$ | S_4 |
| 2 Chlorkalium | Chl_4 | K_2 |
| | $C_4 H_8 Cl_4 S_4 K_2$ | |

Wasser und Weingeist lassen sich über das Schwefelätherin abdestilliren, ohne eine Veränderung oder Verflüchtigung zu veranlassen.

Kalilösung löst, wenn sie längere Zeit und im concentrirten Zustande mit dem Schwefelätherin gekocht wird, nur sehr wenig auf, und beim Erkalten fällt das Aufgelöste fast vollständig wieder zu Boden. Während des Kochens backt das Schwefelätherin zusammen, nimmt eine etwas gelbbraune Farbe an, erleidet aber sonst keine Veränderung, wie folgende Analyse zeigt, welche mit gut ausgewaschenem, zuvor mit Kali behandelten Schwefelätherin vorgenommen wurde.

0,334 Substanz gaben:

0,321 Kohlensäure = 0,0888 Kohlenstoff

0,137 Wasser = 0,0152 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|---------------|
| Kohlenstoff | 26,59 |
| Wasserstoff | 4,55 |
| Schwefel | 69,86 |
| | <hr/> 100,00. |

Wird das Schwefelätherin mit rauchender Salpetersäure behandelt, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt. Es entweicht eine große Menge salpetrige Säure und Stickstoffoxyd, während Schwefelsäure und eine neue schwefelhaltige Säure gebildet werden. Bei Anwendung einer verdünnten Säure findet in dem ersten Momente keine Einwirkung statt, bald aber erwärmt sich das Ganze,

es findet eine lebhaft Gasentwicklung statt, während die Verbindung sich auflöst. Wird hierauf die klare Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade abgedampft, so bleibt beim Erkalten eine strahlige krystallinische Masse, die von Schwefelsäure umgeben ist. Die krystallinische Masse ist eine neue Säure, und welche auch durch Behandlung des Schwefelätherins mit rauchender Salpetersäure gewonnen wird. Die neue Säure ist die Schwefelätherin-Schwefelsäure.

Schwefelätherin-Schwefelsäure.

Diese Säure wurde im reinen Zustande auf folgende Weise erhalten: Schwefelätherin wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung nach stattgehabter Reaction im Wasserbade abgedampft. Um die Salpetersäure vollständig zu entfernen, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, abermals abgedampft und die Operation drei bis vier Mal wiederholt. Hierauf wurde der aus Schwefelsäure und Schwefelätherin-Schwefelsäure bestehende Rückstand in Wasser gelöst, und die erhaltene Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst und durch vorsichtiges Abdampfen und Krystallisirenlassen der reine schwefelätherinschwefelsaure Baryt gewonnen. Aus der Auflösung des schwefelätherinschwefelsauren Baryts wurde der Baryt durch Schwefelsäure vorsichtig gefällt, filtrirt und abgedampft. Die Säure krystallisirt in schönen weissen Krystallen.

Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, löst sich sehr leicht in Wasser, und wird weder durch Kochen noch durch Abdampfen zersetzt.

Das Barytsalz krystallisirt in weissen Krystallen. Es löst sich leicht und vollständig in Wasser. Auf einer glühenden Kohle wird es zerstört, ohne zu verpuffen.

fen. Bei der trocknen Destillation entweicht zuerst Wasser, dann brenzliche schwefel- und schweflichtsäurehaltige Producte, und im Rückstand bleibt schwefelsaurer Baryt, gemengt mit Kohle. Wird es mit Kalihydrat geschmolzen, so bleibt schwefelsaurer Baryt und schwefelsaures Kali zurück.

Die Menge des Baryts und des Schwefels wurde auf folgende Weise bestimmt: das Salz wurde mit Salpeter und kohlen-saurem Kali geglüht, die geglühte Masse wurde mit Wasser behandelt, mit Salzsäure übersättigt und vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorbaryum die übrige Schwefelsäure gefällt.

1) 0,697 Barytsalz gaben:

a) 0,429 schwefels. Baryt = 0,281 oder 40,32 Proc. Baryt

b) 0,608 schwefelsauren Baryt.

0,429 + 0,608 = 1,037 schwefelsauren Baryt = 0,1431 oder 20,53 Proc. Schwefel.

2) 0,495 Barytsalz gaben:

a) 0,312 schwefels. Baryt = 0,204 oder 41,3 Proc. Baryt

b) 0,449 schwefelsauren Baryt.

0,312 + 0,449 = 0,761 schwefelsauren Baryt = 0,105 oder 21,2 Proc. Schwefel.

3) 0,709 Barytsalz mit Kupferoxyd verbrannt gaben:

0,186 Kohlensäure = 0,0514 Kohlenstoff

0,114 Wasser = 0,0127 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 7,25 |
| Wasserstoff | 1,79. |

4) 0,759 Salz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

0,201 Kohlensäure = 0,0556 Kohlenstoff

0,114 Wasser = 0,0127 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

| | |
|-------------|-------|
| Kohlenstoff | 7,23 |
| Wasserstoff | 1,69. |

100 Theile Barytsalz enthalten demnach:

| | 1 und 3. | 2 und 4. |
|-------------|--------------|--------------|
| Kohlenstoff | 7,25 | 7,33 |
| Wasserstoff | 1,79 | 1,67 |
| Sauerstoff | 30,11 | 29,45 |
| Schwefel | 20,53 | 21,20 |
| Baryt | 40,32 | 41,35 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

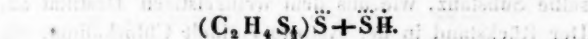
Diese Zusammensetzung entspricht folgender Formel:

| | | |
|-------------------|---------------|--------------|
| 2 At. Kohlenstoff | 152,87 | 6,51 |
| 6 - Wasserstoff | 37,44 | 1,59 |
| 7 - Sauerstoff | 700,00 | 29,77 |
| 2½ - Schwefel | 502,91 | 21,41 |
| 1 - Baryt | 956,88 | 40,71 |
| | <hr/> 2349,80 | <hr/> 100,00 |

oder:

| | | |
|------------------------------------|-----------------------|-------|
| 1 At. schwefelsauren Baryt | O_3S | Baryt |
| 1 - Halbschwefelätherin-Schwefels. | $C_2H_4O_3S_{1,4}$ | |
| 1 - Wasser | H_2O | |
| | <hr/> | |
| | $C_2H_6O_7S_{2,4}Ba.$ | |

Die rationelle Formel der Säure wäre demnach:



Um den Wassergehalt des Barytsalzes zu bestimmen, wurde dasselbe zuerst bei 100° und dann bei 140° einem Strom trockner Luft ausgesetzt. Es konnte jedoch kein Gewichtsverlust bemerkt werden. Wird das Barytsalz aber für sich erhitzt, so entwickelt sich noch vor der Zersetzung Wasser.

Bis jetzt ist keine Säure von ähnlicher Zusammensetzung bekannt. Die Salze dieser Säure scheinen alle in Wasser löslich zu seyn, wenigstens giebt eine Auflösung des Barytsalzes mit keinem anderen Salze, des-

sen Säure mit Baryt eine auflösliche Verbindung bildet, einen Niederschlag.

Wir finden noch nöthig zu bemerken, daß es nicht möglich ist den Schwefel im Schwefelätherin vollständig durch Salpetersäure zu oxydiren.

Wird zur Darstellung des Schwefelätherins das rohe Chlorätherin, wie es durch unmittelbares Zusammenbringen von Chlor und ölbildendem Gase erhalten wird, angewandt, so besitzt die vom Schwefelätherin abfiltrirte Flüssigkeit einen unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch. Wird sie mit Wasser vermischt, so fällt noch eine kleine Quantität Schwefelätherin zu Boden. Wird die Flüssigkeit einer Destillation unterworfen, so wird ein weingeistiges Destillat erhalten, welches sich nach einiger Zeit trübt und mit Wasser vermischt, einen sehr voluminösen Niederschlag giebt. Während der Destillation scheiden sich in der Retorte Oeltropfen ab nebst etwas Schwefelätherin. Nachdem ungefähr $\frac{2}{3}$ abdestillirt waren, wurde zum Rückstande in die Retorte Wasser gefügt und abermals, bis auf wenig, abdestillirt. Das erhaltene wässrige Destillat war milchig; beim Erkalten und in der Ruhe schied sich dieselbe Substanz, wie aus dem weingeistigen Destillat ab. Der Rückstand in der Retorte enthielt Chlorkalium, ein wenig Chlorätherin und eine ölige Substanz, welche beim Erkalten erstarrte. Von der letzten Substanz konnten wir jedoch bei Wiederholung des Versuchs nur noch eine Spur erhalten.

Im reinen Zustande besitzt die leicht schmelzbare Substanz eine bläsgelbe Farbe; sie ist spröde und schmilzt schon weit unter dem Siedpunkte des Wassers zu einem gelblichen, durchsichtigen Oele. In höherer Temperatur wird sie zersetzt, und verbrennt, angezündet, mit blauer Schwefelflamme.

Bei der Analyse wurde der Schwefel durch den Verlust bestimmt.

1) 0,331 Substanz lieferten:

0,314 Kohlensäure = 0,0868 Kohlenstoff

0,177 Wasser = 0,0196 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 26,22

Wasserstoff 5,92

Schwefel 67,86

100,00.

2) 0,440 Substanz gaben:

0,423 Kohlensäure = 0,1170 Kohlenstoff

0,210 Wasser = 0,0233 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 26,59

Wasserstoff 5,30

Schwefel 68,01

100,00.

Auf Atome berechnet:

Berechnet.

4 At. Kohlenstoff 305,74 26,08

10 - Wasserstoff 62,40 5,32

4 - Schwefel 804,66 68,60

1172,80 100,00.

Diese Verbindung kann als vierfach Schwefeläthyl ($C_4H_{10}S_4$) oder auch als eine Verbindung $(C_4H_8)_3S_3 + SH_2$ angesehen werden. Diese Schwefelverbindungen entstehen ohne Zweifel durch Zersetzung von chlorhaltigen Verbindungen, welche, außer Chlorätherin, noch in der holländischen Flüssigkeit enthalten sind.

Die Versuche über die Einwirkung des Chlorätherins auf die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Kalium werden fortgesetzt.

V. Ueber das Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs bei Analysen organischer Stoffe;
von G. J. Mulder.

(*Bullet. des scienc. phys. et naturell. en Néerlande*, An. 1838,
p. 79. — Vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Das Verfahren, den Stickstoff in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Apparat zu bestimmen, bei welchem man vor und nach der Verbrennung der mit Kupferoxyd gemengten organischen Substanz das Gas aufzeichnet, kann, durch einen in der Verbrennungsröhre zurückgebliebenen Antheil Kohlensäure einen Ueberschuss von Gas veranlassen. Hr. Liebig hat diesem glücklich abgeholfen, indem er in den Hintertheil der Röhre etwas Kalkhydrat bringt. Das Wasser, vom Feuer angetrieben, führt alle Gase in das Kali, und die Kohlensäure wird vollständig absorbirt.

Zu den Fehlerquellen, durch welche man zu wenig Gas bekommt, rechnet man vor allem die Bildung von Stickstoffoxyd, welches sich durch den Sauerstoff der Luft des Apparats in salpetrige Säure verwandelt, oder vielmehr die unmittelbare Bildung von salpetriger Säure, absorbirt vom Kali. In diesem Fall hat man einen doppelten Verlust, am Sauerstoff der Luft und am Stickstoff des verbrannten Körpers. Sehr lange Röhren, vorne mit metallischem Kupfer gefällt, reichen zur Vorbeugung dieses Uebelstandes hin, besonders wenn man bei der Verbrennung der Substanz sehr langsam verfährt.

Allein, wenn man das Kupfermetall vermehrt, erzeugt man eine andere Fehlerquelle, welche übrigens niemals ohne Einfluss bleibt, wenn auch die Menge des Kupfers sehr gering ist. Erhitzt man nämlich Kupfer in der Luft, so absorbirt es Sauerstoff und oxydirt sich. Macht

man den Versuch in einem verschlossenen Apparat, so sieht man die Luftmenge sich vermindern, desto mehr, je größer die Kupfermenge ist, und je freieren Zutritt die Luft zum glühenden Kupfer findet.

Anlangend das Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in geschlossenen Apparaten, so beginnt man damit, daß man das Kupfer, vor der Verbrennung der organischen Substanz, in Berührung mit der Luft des Apparats zum Glühen bringt. Der Sauerstoff der Luft wird also absorbirt. Nach beendigter Verbrennung der Substanz tritt, so wie das Feuer ausgelöscht ist, die Luft wieder in die Verbrennungsröhre. Das Kupfer, noch dunkelglühend, absorbirt von Neuem Sauerstoff.

Obgleich es keinen Zweifel leiden kann, daß diese Ursache einen großen Einfluß auf die Menge des nach Verbrennung einer organischen Substanz gemessenen Stickstoffs habe, so will ich doch einen Beweis davon geben.

Eine gewöhnliche Verbrennungsröhre wurde gefüllt mit zerkleinertem Kupfer und versehen mit einer Röhre zur Leitung des Gases in eine getheilte Glocke. Das Ganze war mit atmosphärischer Luft gefüllt. Bei 757^{mm},2 und 16°,5 C. befanden sich in dem ganzen Apparat 204 C.C. Luft. Die Röhre ward eine Stunde lang mit glühenden Kohlen umgeben. Nach dem Erkalten fand man bei 756^{mm},8 und 17°,5 C. einen Verlust von 2 C.C.

0,5 Grm. reinen Narkotins, gemengt, wie gewöhnlich, mit Kupferoxyd und Kupfermetall, wurden in die Verbrennungsröhre gebracht. Vor dem Versuch hatte man in dem Apparat 212,3 C.C. atmosphärischer Luft bei 773,7 und 16°,5 C. Nach dem Versuch an Stickstoff und atmosphärischer Luft 224,5 C.C. bei 773^{mm},7 und 16°. Bei 760^{mm},0 und 0° hat man also 23,90 C.C. Stickstoff in 1 Grm. Narkotin. Diefs giebt in Gewicht 3,033 Procent. Nach Hrn. Liebig's Rechnung ist der von uns gefundene Stickstoffgehalt nur $\frac{4}{5}$ des wirklichen vom Narkotin. In zwei anderen Versuchen fand ich

2,439 und 2,736 Procent, während Hr. Liebig 2,51 fand.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist vor allem der Sauerstoff der im Apparat enthaltenen Luft. Nachdem ich bei dem ersten der eben genannten Versuche das Gas aufgezeichnet hatte, erhitze ich die Röhre abermals zum Glühen. Nach dem Erkalten fand ich 219,0 C.C. bei $773^{\text{mm}},7$ und $17^{\circ},5$, statt 224,5 C.C. Eine dritte Oxydation des Kupfers endlich hatte die Luft des Apparats in dem Grade verringert, daß bei $772^{\text{mm}},6$ und 18° C. nur 215 C.C. Gas darin waren, oder 2,7 C.C. weniger als vor dem Versuch.

Ich übergehe die große Anzahl anderer Beispiele, die ich von dem constanten Effect der Oxydation des Kupfers in dem Apparat anführen könnte. Es wird mehr als hinreichend seyn, die Aufmerksamkeit auf eine Fehlerquelle hinzulenken, die man nur aus Zufall vergessen hat.

Der Weg, diesem Uebelstande abzuhelpen, wird sehr einfach. Man braucht nur den Apparat mit einem Gase zu füllen, welches sich weder mit dem Kupfer, noch mit einem Producte der Verbrennung der Substanz, noch mit dem Kali verbinden kann. Und dieses Gas ist ohne Zweifel der Stickstoff selbst.

Seit einiger Zeit schon fülle ich den ganzen Apparat mit reinem Stickstoff, und treibe die atmosphärische Luft aus. Um diesen Zweck zu erreichen, verfährt man am einfachsten wie folgt. An dem zu verschließenden Theil der Verbrennungsröhre zieht man eine Spitze aus und verschließt diese vor der Lampe; dann wird die Röhre wie gewöhnlich gefüllt und zugerichtet. Nun bringt man ein zweites gebogenes Rohr, von der Form des ersten, welches an der Kaliröhre befestigt ist, ganz frei an, und leitet es durch das Quecksilber in die Glocke. An diese Röhre befestigt man eine mit Stickstoff gefüllte und mit einem Hahn versehene Blase. Nachdem man

sich überzeugt, daß alle Theile des Apparats hermetisch verknüpft sind, öffnet man die Spitze der Verbrennungsröhre und stellt die Glocke so tief wie möglich. Die Blase gelinde zwischen der Brust und dem Arme drückend, öffnet man den Hahn; das Quecksilber sinkt darauf in der Glocke. Während man die Blase ganz regelmäßig drückt, damit die Luft des Apparats sich nicht mit dem in der Blase enthaltenen Stickstoff mische, zieht man mit der anderen Hand die Glocke fast bis zu Ende in die Höhe. Wenn man den Hahn verschließt und die Glocke sanft niederdrückt, strömt die Luft zur offenen Spitze heraus. Wenn die Glocke ganz herunter ist, öffnet man aufs Neue den Hahn der Blase und so fort. Wiederholt man diese Erneuerung des Gases 10 bis 12 Mal mit etwas Geduld, so behält man nur Spuren von Sauerstoff in dem Apparat. Endlich verschließt man die Spitze durch die Löthrohrflamme.

Um die Blase von der Röhre abzuschließen, darf man sich nicht auf den Hahn verlassen. Man weiß aus Erfahrung, daß ein Hahn, der heute dicht verschlossen ist, es morgen oft nicht mehr ist, ohne daß sich davon die Ursache angeben läßt. — Man senkt das Rohr so weit, daß es sich mit Quecksilber füllen kann; von diesem Moment an, wo die äußere Luft durch eine Quecksilbersäule getrennt ist, kann man die Blase mit dem Hahne ablösen und die äußere Oeffnung der Röhre durch ein Stück Kautschuck verschließen.

Nachdem man sich nochmals überzeugt, daß der Apparat wohl verschlossen ist, läßt man das Ganze noch 4 bis 6 Stunden in Ruhe, damit sich das Kupferoxyd mit Wasserdämpfen sättigen könne, wenn es erlaubt ist, von einer geringfügigen, aber doch sichtbaren Absorption so zu sprechen ¹⁾. Dann führt man die Verbrennung wie gewöhnlich aus.

1) Wenn auch der Stickstoff trocken eingeführt ist, absorbirt das Kupferoxyd doch einige Wasserdämpfe aus der Kalilauge. Man muß

Der Apparat zu dieser Art von Analyse läßt sich vielfach abändern. Gewöhnlich gebrauche ich ein sehr weites, horizontal liegendes Rohr und fülle es mit Stücken von Kalihydrat; damit die Kohlensäure rasch absorbiert werde, biege ich die Röhre an beiden Enden in die Höhe und fülle sie zur Hälfte mit einer vollkommen gesättigten Kalilauge, so daß sie die Kalistücke nicht lösen kann. Das der Verbrennungsröhre zugewandte Ende dieser Röhre ist sehr weit, um die Entweichung des Gases aus der Verbrennungsröhre und seine Vermengung nach beendigter Verbrennung zu erleichtern. Die Verbindungsrohren bestehen aus Kautschuck, um welche noch ein dünner Kautschuckstreifen gewickelt ist. Dieser Streifen giebt den Kautschuckröhren, die an heißen Stellen angewandt werden sollen, mehr Stärke. Uebrigens wird der Einfluß der strahlenden Wärme auf die erste Kautschuckröhre merklich vermindert durch einen Schirm, den man in einigem Abstände von dem kleinen Ofen aufstellt; so kann man ein und dasselbe Kautschuckrohr 20 Mal anwenden.

Die Regeln zur Erlangung guter Resultate bei der Bestimmung des Stickstoffs organischer Substanzen sind bereits von den geschicktesten Chemikern gegeben und bedürfen also keiner Wiederholung. Ich will daher bloß zwei Beispiele hinzufügen, die den Nutzen des Stickstoffs bei der Bestimmung des Stickstoffs erläutern werden.

I. 0,800 getrockneten Narkotins gaben: Stickstoff im Apparat vor dem Versuch 102 C. C. bei $758^{\text{mm}},5$ und 20° C. — Stickstoff nach dem Versuch 122 C. C. bei $762^{\text{mm}},2$ und $20^{\circ},75$ C. Hiernach sind in 100 Narkotin 2,98 Stickstoff.

II. 0,277 wasserfreien Amygdalins gaben: Stickstoff

daher das Ganze einige Zeit in Ruhe lassen, damit die Spannung des Wasserdampfs vor und nach dem Versuch nahe dieselbe sey im Apparat.

stoff vor dem Versuch 27,5 C. C. bei 763^{mm},5 und 20°,5. Nach dem Versuch 34 C. C. bei 763^{mm},2 und 17°,5 C. Demnach sind in 100 Amygdalin 2,80 Stickstoff.

Ich habe diese beiden Substanzen als Beispiele gewählt, weil sie wenig Stickstoff enthalten, und deshalb besonders geeignet sind, den Nutzen des Stickstoffs bei der Bestimmung des Stickstoffs zu erweisen.

VI. *Ueber die Spannkraft einiger condensirten Gase; von Dr. R. Bunsen in Cassel.*

Bei einer Untersuchung über die ungleichförmige Ausdehnung der Gase in der Nähe ihres Condensationspunktes, welche mich einige Zeit beschäftigt hat, bot sich die Nothwendigkeit dar, das specifische Gewicht der coërcibelen Gase durch ein genaueres Verfahren, als das bisher befolgte, zu bestimmen. Ich habe mich dazu einer Methode bedient, welche einer Schärfe und Genauigkeit fähig ist, wie sie bisher nur bei festen und tropfbarflüssigen Stoffen erreichbar war. Sie gründet sich auf den Umstand, daß die Unsicherheit, welche die Gewichtsbestimmung größerer Gasvolumina mit sich bringt, leicht vermieden werden kann, wenn man sie nach der Condensation in tropfbarflüssiger Gestalt der Wägung unterwirft, und darauf in einem großen, mit Barometern versehenen lufteleeren Ballon, behufs ihrer Raumbestimmung, eintreten läßt. Die Natur einer solchen Untersuchung machte es nothwendig, sowohl die Spannkraft der bei den Beobachtungen benutzten Gase, als auch den Widerstand der sie einschließenden Glasröhren einer vorgängigen Prüfung zu unterwerfen, deren Resultate die nachstehende Arbeit enthält, die, ursprünglich nur zu meiner eigenen Belehrung bestimmt, und keineswegs mit aller der Schärfe ausgeführt, deren die dabei befolgte

Methode fähig ist, doch vielleicht aus dem Grunde einer weiteren Mittheilung nicht unwerth ist, weil sie einen höheren Grad von Genauigkeit darbietet, als die älteren über diesen Gegenstand vorhandenen Beobachtungen. Zur Messung des Widerstandes der bei den Beobachtungen benutzten Glasröhren habe ich mich, in Ermangelung einer hydraulischen Presse, eines sehr einfachen Verfahrens bedient, das auch in anderen Fällen eine vortheilhafte Anwendung finden dürfte. Es wurde nämlich ein oben zugeblasenes, in hundert Theile getheiltes, unten durch einen Quecksilberfaden verschlossenes Thermometerröhrchen in die zu prüfende Röhre gebracht, diese darauf vor der Lampe zu den feinsten Spitzen auf beiden Seiten ausgezogen, vollständig mit Wasser gefüllt, und endlich an den feinen Spitzen mit dem Löthrohr hermetisch verschlossen. Bei der Behandlung der auf diese Art vorgerichteten Röhren in einem, allmählig bis zu 100° erhitzten Wasserbade liefs sich leicht durch die Ausdehnung des Wassers ein Druck von 150 Atmosphären erzeugen. Das Zerspringen der Röhren durch solche, mehr als hundert Atmosphären betragende Pressungen erfolgt gewöhnlich in unzählig vielen parallel laufenden Längsrissen, und ist, besonders wenn man das zur Erhitzung dienende Wasserbad auf eine harte Unterlage stellt, von einem durchdringenden Geräusche begleitet. Da der Versuch ohne alle Gefahr angestellt werden kann, eignet er sich sehr gut dazu, um in Vorlesungen die durch die Ausdehnung des Wassers beim Erwärmen oder Gefrieren hervorgebrachten mechanischen Wirkungen zu versinnlichen. Als Beispiel mag die Prüfung einer Glasröhre von der Stärke, wie sie bei den nachstehenden Versuchen benutzt wurden, dienen.

| | |
|---|----------|
| Innerer Durchmesser der Glasröhre | 11,2 Mm. |
| Dicke der Wandung | 1,9 Mm. |
| Stand des Manometers vor dem Erwärmen | 100 |
| Stand des Manomet. vor d. Zerspringen des Rohrs | 1,2. |



Die Röhren von den angegebenen Dimensionen ertragen daher einen Druck von $\frac{100}{1,2}$, oder ungefähr 80 Atmosphären:

Wer sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt hat, dem wird ein so bedeutender Widerstand des Glases, der bei engeren Röhren über 200 Atmosphären betragen kann, vielleicht auffallend erscheinen. Auch ich habe die Erfahrung gemacht, daß solche Röhren, obgleich sie bei dieser Prüfung einen Druck von 30 Atmosphären ertrugen, dessenungeachtet durch die sich kaum auf 4 Atmosphären belaufende Spannkraft der condensirten schwefligen Säure zersprengt wurden. Diese Erscheinung tritt aber nur dann ein, wenn ein solcher geringer Druck Jahre lang auf das Glas gewirkt hat, und beweist mithin nur, daß die Elasticitätsgränze des Glases, gleich wie die aller übrigen Körper, nicht allein von der Gröfse des Druckes, sondern auch von der Dauer der Zeit abhängig ist, während welcher er wirkt. Untersuchungen dieser Art erfordern daher einige Vorsicht, die besonders dann zu beobachten ist, wenn man mit Stoffen experimentirt, die zur Ausscheidung nicht coërcibeler Gase Veranlassung geben, wie z. B. mit feuchtem condensirten Chlorgase, welches das Wasser im Lichte auf die Art zersetzt, daß Sauerstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff frei wird.

Wenden wir uns nun zu der Beschreibung des bei den Versuchen benutzten Apparates: *AA* Fig. 1 Taf. II ist ein Kasten von Weißblech, gegen 20 Zoll lang, 5 Zoll hoch und 4 Zoll breit, zur Aufnahme der Kältemischung bestimmt. *bbb* ein auf beiden Seiten ausgezogenes Glasrohr, mit eingeschlossenem Manometer, zur Aufnahme des condensirten Gases dienend. *ccc* Apparat zum Darstellen und Trocknen des Gases. Fig. 2 Taf. II das oben verschlossene, bündelförmig neben einander gebogene, als Manometer dienende Thermometerrohr, fast 3 Fufs lang, mit auf das Glas geritzter Thei-

lung, auf das Sorgfältigste in seiner ganzen Länge calibrirt, und unten durch ein kleines Röhrchen α mit Quecksilber gesperrt. Dieses zum Absperren bestimmte Röhrchen ist so weit mit Quecksilber gefüllt, daß das Niveau darin nur um einige Linien sinkt, während der Index die ganze Länge des Manometers durchläuft. Die Oeffnung des Manometerrohrs erhält sich bei jedem Stande des Index unter dem Quecksilberniveau in diesem aufgesteckten Röhrchen, wodurch das Eindringen des condensirten Gases in das innere, zur Messung dienende Luftvolum des Manometers so vollständig verhindert wird, daß der Index selbst nach jahrelanger Benutzung des Apparats bei derselben Temperatur auf denselben Stand zurückkehrt. Bei dem Einbringen des Quecksilberfadens muß das Quecksilber in dem kleinen aufgesteckten Röhrchen ausgekocht, und jede Unterbrechung des Quecksilberfadens durch Luftbläschen sorgfältig vermieden werden. β kleine, mit Terpenthinöl in die Glasröhre gebohrte Oeffnung, um den freien Luftzutritt auf der Oberfläche des Quecksilbers herzustellen.

Der Gebrauch dieses Apparates ist leicht verständlich: Man entwickelt das Gas aus der Retorte c , füllt dann den Kasten AA mit der Kältemischung an und bewirkt die Condensation in der Röhre bbb . Der Gasentwicklungsapparat wird nun entfernt, die Spitze b mit dem Löthrohr verschlossen und das Condensationsrohr aus der Kältemischung entfernt. Nachdem man darauf durch gehörige Neigung des längeren Röhrenschenkels die Flüssigkeit in der ganzen Länge des Manometers so lange im Kochen erhalten hat, bis der Stand desselben unverändert bleibt, senkt man das Rohr abermals in die Kältemischung ein, und verschließt gleichzeitig mit dem Löthrohr die andere noch offene Spitze desselben ebenfalls. Ist gleichzeitig der Barometerstand beobachtet, und durch einen besonderen Versuch der Kochpunkt des condensirten Gases ermittelt, so sind alle Elemente zur Be-

stimmung der Spannkraft gegeben, wenn man das eingeschlossene Manometer bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Es ist indessen nothwendig noch eine kleine Correction mit in Rechnung zu ziehen. Bei der geringen Weite des Manometerrohrs findet nämlich eine bedeutende Depression am Quecksilberindex statt. Um diese zu messen, wurde das getheilte Manometerrohr, so lange es noch auf beiden Seiten offen war, dicht an der Wandung eines mit Quecksilber gefüllten Glaseylinders eingesenkt, und der Stand des eingetretenen Quecksilberfadens unter dem äußeren Niveau beobachtet. Der Fehler der Depression wird auf diese Art durch eine drückende Quecksilbersäule repräsentirt, welche der beobachteten Niveaudifferenz entspricht. Bezeichnet man diese Depression durch d , den vor dem Versuche, bei der Temperatur τ und dem Barometerstande P , beobachteten Manometerstand durch V , die verschiedenen Manometerstände, beobachtet bei den Temperaturen t , durch v ; den bei dem Zuschmelzen des Condensationsrohres beobachteten Barometerstand durch P' , so ergibt sich die Spannkraft der condensirten Gase, bei der Temperatur t , durch die leicht zu entwickelnde Gleichung:

$$\frac{PV(P' - d)(1 + 0,00375t)}{P'v(1 + 0,00375\tau)} + d = p.$$

Sie gilt natürlich nur für die Fälle, wo die atmosphärische Luft aus dem Condensationsrohre, durch Kochen der darin befindlichen Flüssigkeit, ausgetrieben worden ist.

Zu den Versuchen diente zunächst nur das Gas des Cyans, Ammoniaks und der schwefligen Säure. Das erstere wurde aus scharf getrocknetem Cyanquecksilber bereitet, und in einer Mischung von Chlorcalcium und Schnee verdichtet. Schon bei einer Temperatur von -25° C. bis -30° C. wird es flüssig, und gefriert einige Grade darunter zu einer eisähnlichen Masse von strahligem Gefüge, welche das Condensationsrohr leicht verstopft, und

daher von Zeit zu Zeit geschmolzen werden muß. Die Depression im Manometer betrug $0^{\text{m}},020$; der Kochpunkt in einer langen Glasröhre mit dem Quecksilberthermometer bei $0^{\text{m}},75$ Barometerstand bestimmt $-20,7^{\circ}\text{C}$.

Die aus Schwefelsäure und Kupfer bereitete schweflige Säure wurde in einer Mischung von Kochsalz und Schnee condensirt. Die Depression des Manometers betrug $0^{\text{m}},016$, und der in einer Glasröhre bestimmte Kochpunkt der Säure $-10^{\circ},5^{\circ}\text{C}$. bei $0,744$ auf 0° reducirtem Barometerstande.

Das Ammoniakgas läßt sich leicht durch ein vorgängig auf -10° abgekühltes Gemenge von krystallisirtem Chlorcalcium und Schnee verdichten. Um die Flüssigkeit völlig wasserfrei zu erhalten, muß das Gas durch ein sehr langes, mit Kalihydrat angefülltes, Rohr geleitet werden. Die Depression des Manometerindex ergab sich zu $0^{\text{m}},011$; der Kochpunkt betrug, bei $0,7493$ auf 0° reducirtem Barometerstande, $-33^{\circ},7^{\circ}\text{C}$.

Die Apparate befanden sich während der Beobachtung in einem nach Norden gelegenen Locale, dem sich die Temperatur der äußeren Luft so langsam mittheilte, daß man mit Bequemlichkeit und Sicherheit die Manometerstände innerhalb gewisser Temperaturintervallen bestimmen konnte.

Die beistehende Tabelle enthält die aus den Beobachtungen, nach obiger Formel berechneten Spannkkräfte, in Metern Quecksilberdruck, und für die Temperatur-Intervalle von 5 zu 5 Graden berechnet.

| Temperatur. | Schweflige Säure. | Cyan. | Ammoniak. |
|-------------|-------------------|--------|-----------|
| $-33,7$ | — | — | $0,749$ |
| $-30,0$ | — | — | — |
| $-25,0$ | — | — | — |
| $-20,0$ | — | $0,80$ | — |
| $-15,0$ | — | $1,10$ | — |
| -10 | $0,78$ | $1,41$ | — |

| Temperatur. | Schweiflige Säure. | Cyan. | Ammoniak. |
|-------------|--------------------|-------|-----------|
| — 5 | 1,11 | 1,73 | 3,04 |
| 0 | 1,48 | 2,07 | 3,61 |
| + 5 | 1,91 | 2,44 | 4,26 |
| + 10 | 2,39 | 2,88 | 4,98 |
| + 15 | 2,93 | 3,33 | 5,78 |
| + 20 | 3,54 | 3,80 | 6,67 |
| + 25 | 4,20 | — | — |

Ich habe es vergeblich versucht, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Phosphorwasserstoff etc. durch eine künstliche Temperaturerniedrigung zu condensiren. Man kann diese Gase bis zu -50° C. und darunter abkühlen, ohne daß eine Verdichtung erfolgt. Schwefelwasserstoff hingegen kann dadurch leicht in flüssiger Gestalt erhalten werden, daß man Wasserstoffsulphur in dem einen Schenkel der beschriebenen Condensationsröhre der freiwilligen Zersetzung unterwirft. Es ist dazu indessen erforderlich, daß die erwähnte Schwefelverbindung mit etwas Wasser in Berührung sich befinde, welches eine Contactszersetzung bewirkt. Wirft man einige Chlorcalciumstücken in die Flüssigkeit, so hört die Zersetzung in Schwefel und Schwefelwasserstoff sehr bald auf, und das Supersulfür läßt sich dann unverändert in diesen hermetisch verschlossenen Röhren aufbewahren.

VII. *Ueber einen neuen Magnetelektromotor;
von Dr. Neeff in Frankfurt am Main.*

(Vorgetragen bei der Freiburger Naturforscher-Versammlung im September 1838, und mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Seit ich bei der Naturforscher-Versammlung in Bonn (und nachher in Poggendorff's Annalen, Novemberheft 1835) mein Blitzrad bekannt gemacht habe, sind die merkwürdigen Effecte elektrischer Entladungen, die in schneller Succession sich wiederholen, genauer studirt worden. Bald mußte man einsehen, daß zur Hervorbringung einer solchen raschen Folge elektrischer Blitze die *Magnetelektricität* am besten sich eigne. Zu diesem Zweck bediente man sich in der Regel der zuerst von Pixii dargestellten, dann von Saxton und Clarke verbesserten Magnet-Elektrisirmaschine, eines Ankers nämlich, mit einer Spirale umwunden, welcher vor den Polen eines starken Stahlmagneten rotirt. In der That bringt diese Maschine glänzende Wirkungen hervor; und besonders sind die Vervollkommnungen, welche der scharfsinnige Ettingshausen an dieser Maschine anbrachte, so trefflich erdacht, daß sie in dieser neusten Gestalt wenig übrig zu lassen schien.

Indessen glaubte ich einen anderen Weg zu demselben Ziel verfolgen zu müssen: statt des Stahlmagneten nämlich einen Elektromagneten in die Spirale einzuführen. Der geringe practische Erfolg, den ähnliche frühere Bestrebungen hatten, war mangelhafter Construction beizumessen. Wesentliche Verbesserungen gelangen; und so ist dieser Apparat entstanden, welcher die magnet-elektrischen Wirkungen in jeder beliebigen Stärke hervorbringen kann, leicht und bequem zu behandeln, dauerhaft und vergleichungsweise geräuschlos in seiner Action,

von geringem Umfang, Gewicht und Preis ist, und für den Physiker wie für den Physiologen und Arzt von mannichfaltiger Brauchbarkeit. Diese Resultate schienen mir so befriedigend, daß ich, ohne die Verbesserungen, deren er noch fähig ist und dessen Ausführung in größerm Maassstab abzuwarten, ihn schon jetzt bekannt machen zu dürfen glaubte.

Was zuerst die *Volta'sche Kette* betrifft, deren ich mich als ersten Erregers bediene, so habe ich die jetzt allgemein übliche Anwendung des Trogs, oder ähnlicher Vorrichtungen mit freier Flüssigkeit, verlassen, und bin zu der ältesten Construction zurückgekehrt, indem ich Zink und Kupfer durch angefeuchtete Pappe sondere. Als Flüssigkeit, womit diese bis zur Sättigung getränkt wird, was in 15 Minuten geschehen ist, wende ich zehnfach verdünnte Schwefelsäure an, bediene mich aber amalgamirten Zinks, und bringe diese Kette in eine Schraubenpresse. — Die Wirkung dieser Construction ist überaus gleichförmig und dauerhaft. Bei täglichem Experimentiren, wenn man nur zu Ende des Versuchs die geschlossene Kette immer wieder öffnet, ist sie nach 12 bis 16 Tagen noch wirksam, ehe man sie auseinanderzunehmen und frische Pappscheiben einzuschichten nöthig hat. Dabei werden die Metalle so wenig angegriffen, das man beim Umbauen die Platten bloß zu trocknen, und nur selten (etwa nach 4 bis 6 wöchentlichem Dienste) sie zu reinigen braucht, ohne daß man dadurch an Kraft merklich verliert. Angenehm ist die gänzliche Abwesenheit lästiger und nachtheiliger Gasentwicklung; vorzüglich aber der Vorthail, durch Auf- und Zuschrauben den Effect schnell schwächen und verstärken zu können. — Die Platten nehme ich in größerer Dimension und Anzahl, als zum Maximum des Effects nöthig ist. Eine sehr kleine reicht dazu schon hin; aber bei größerer hat man den Vorthail, daß man die Kraft vielfach abstufen kann, und die Wirkung erst etwa nach 14 Ta-

gen sich erschöpft. Ich schichte deswegen 8 Kupfer- und 4 Zinkplatten zu vier Paaren, die ich, durch Isolatoren (z. B. trockene Pappen) gesondert, neben einander in der Presse aufstelle, und combinire sie gleichnamig oder ungleichnamig durch angelöthete Quecksilbergefäße und Leitungsdrähtchen. Die acht angefeuchteten Pappen, welche zwischen Kupfer und Zink liegen, sind 4 Zoll lang und $4\frac{1}{2}$ breit; die Platten ein wenig größer. — Die Schraubenpresse ist nur etwa 7 Zoll lang und 6 breit, und bildet die Basis, auf welcher die anderen Theile der Vorrichtung sich aufbauen.

Der zweite Bestandtheil des Apparats ist die *Spirale*. Die Grundsätze sind bekannt, welche die Länge, Dicke und Windungsart des Spiraldrahts bedingen. Die Eisenaxe der Spirale muß gerade seyn; jede Umbiegung derselben oder angebrachte eiserne Scheiben schwächen die Magnetelektricität, weil sie die magnetischen Pole einander nähern und somit zum Theil neutralisiren. Was nun die Function dieser Spirale betrifft, so ist es bekannt, daß, wenn sie die Kette schließt, die eiserne Axe magnetisch wird, beim Trennen aber dieser Magnetismus, so wie der des Drahts selbst, schnell verschwindet, wodurch denn der magnetelektrische Blitz in der Spirale entsteht, und theils als Funke in die Kette zurückgeht, theils als momentaner Strom abgeleitet werden kann. — Am besten werden zwei Drähte neben einander aufgewunden. Man kann diese alsdann, nach dem verschiedenen Bedürfnis, einzeln gebrauchen; man kann sie gleichnamig oder ungleichnamig combiniren; auch kann man bloß durch einen die Kette schließen und trennen, durch den andern aber die Magnetelektricität ableiten.

Das dritte Element des Magnetelektromotors ist die *Mechanik*, welche die Schließungen und Trennungen der Kette durch die Spirale bewirkt. Ich bediente mich hierzu Anfangs allein des Blitzrades; und wo die Geschwindigkeit, mit der die Schläge auf einander folgen,

gemessen werden soll, bleibt diese Vorrichtung die zweckmässigste. Als ich aber die mächtigen Wirkungen des Apparats dabei kennen gelernt hatte, entstand der Wunsch in mir, daß derselbe, gleich einer elektromagnetischen Maschine, sich selbst bewege, ohne des unbequemen Drehens zu bedürfen. Die sinnreiche Construction, welche zu diesem Behuf Hr. J. P. Wagner mir angab, und die auf einer Idee beruht, welche er schon vor mehr als zwei Jahren an anderen Vorrichtungen realisirte, überrascht durch ihre Einfachheit und Wirksamkeit. Sie besteht darin, daß zwei Theile, welche ich Hammer und Ambos nenne, zwischen die Kette und die Spirale eingeschaltet werden. Der Hammer ist ein mit dem einen Spiralende verbundener beweglicher Draht; mit dem anderen Spiralende ist der eine Pol der Kette, mit dem Ambos der andere Pol verbunden. Ruht nun die Hammerspitze auf dem Ambos, ist mithin die Kette geschlossen, so zieht die Eisenaxe, magnetisch werdend, ein Eisenblech an, welches, an dem Hammer befestigt, diesen aus der Berührung des Ambos aushebt; hierdurch aber wird die Kette getrennt, die Eisenaxe verliert sogleich ihren Magnetismus, der Hammer muß also wieder niederfallen und am Ambos die Kette schließen; worauf dasselbe Spiel von Neuem beginnt, und so lange sich wiederholt, als die Kette ihre Kraft behält. Man kann den Hammer näher oder entfernter an den einen Pol der Eisenaxe bringen, eben so in mehr oder minder innige Berührung mit dem Ambos, indem man Quecksilber dazwischen bringt oder nicht, auch den Ambos höher oder tiefer stellt. Durch diese Modificationen läßt sich die Schnelligkeit in dem Aufeinanderfolgen der Schließungen und Trennungen, so wie noch manches Andere mannichfaltig abändern.

Die *Wirkungen* des Apparats ergeben sich aus dem schon Bekannten von selbst. Die verschiedenen Combinationen der Spiraldrähte dienen dazu, ihn den ver-

schiedenen Zwecken anzupassen. Verlangt man daher starke Quantität elektrischer Kraft, so verbinde man die beiden Spiraldrähte gleichnamig; dann wird die Wirkung auf Funken und chemische Zersetzungen im Maximum seyn. Soll dagegen die Spannung überwiegen, so sey die Combination ungleichnamig; dann ist der Effect auf schlechtleitende Körper der gröfste. — Der Verbrennungsfunke erscheint zwischen Hammer und Ambos. Die anderen magnetelektrischen Wirkungen, Zersetzungen und Schläge, erhält man dadurch, dafs metallische Zuleiter von dem betreffenden Körper zu den Spiralanden geführt werden, also zu dem Quecksilbergefäße, das mit dem Hammer verbunden ist, und zu demjenigen Pol der Kette, in welchen das andere Spiralande eintaucht. — Unter den Versuchen will ich nur einiger erwähnen. Die Verbrennungsfunken verschiedener Metalle. Die Verbrennung des Quecksilbers unter Wasser. Die Zuckungen desselben Metalls, wenn mit jedem Pol der Spirale ein Quecksilbertropfen verbunden, und diese beiden unter gesäuertem Wasser einander genähert werden; wobei Wirbel im Wasser entstehen, die durch eingestreuten Kohlenstaub sichtbar werden. — Die Wirkung auf den menschlichen Körper ist überaus mächtig. Wenn die Spiraldrähte auch nur 400 Fufs lang sind, empfindet man schon, mit trocknen Fingern die Pole berührend, die lebhaftesten Schläge, welche bei etwas stärkerem Druck zum Unerträglichen sich steigern. Bei ganz schwacher Berührung hört man dabei, wenn es recht still ist, ein leises Knistern; wahrscheinlich Fünkchen, welche die isolirende Epidermis durchbrechen. Beim Eintauchen der Finger in wassergefüllte Metallgefäße kann man nur eine ganz oberflächliche Berührung, und auch diese wohl nur wenige Secunden aushalten, wenn die Action noch kräftig ist. Die Spannung ist so stark, dafs die Schläge sich durch eine Reihe von mehreren Personen fortpflanzen, wenn diese sich mit benetzten Händen anfassen.

Ein sehr interessanter Versuch besteht darin, dafs man die Magnetelektricität mittelst zweier Polarplatten eine Wassermasse durchströmen läfst, und den Körper, oder auch nur eine Hand, in diese einsenkt. In diesem elektrischen Bade entzieht der Körper, ohne die Polarplatten unmittelbar zu berühren, dem Wasser den grössten Theil der es durchströmenden Elektricität, und wird auf allen Punkten auf das Lebhafteste erregt. Wie wichtig solche Bäder für die ärztliche Anwendung seyn können, leuchtet ein.

Dafs endlich durch Vergröfserung der Spirale in Länge und Dicke eine Verstärkung erzielt werden könne, welche jedem Zweck genüge, und selbst Kali z. B. zu zersetzen vermag, läfst sich mit Gewifsheit voraussehen. Zu dieser Ausführung in gröfserem Maafsstab eignet sich wohl die Methode am besten, die ich bei meinem Rheometer in Anwendung brachte, und die in Gehler's physik. Wörterb. (neue Ausg. Bd. 6 Abth. 3 S. 2494) beschrieben ist. Es wird nämlich nicht Draht, sondern Kupferband (Streifen von Kupferblech) in etwa zwölf ebenen Spiralen um die Axe gelegt, und die Innen- und Aussen-Enden durch Quecksilbergefäfsse zur verschiedenen Combination vorge richtet.

VIII. *Beobachtungen über die elektrische Polarisation fester und flüssiger Leiter;*
von C. F. Schönbein.

Nicht lange nach der Entdeckung der Volta'schen Elektricität wurden mehrere Erscheinungen beobachtet, welche darauf hindeuteten, dafs unter gewissen Umständen feste Leiter elektrisch polarisirt werden. Die Volta'schen Wirkungen der secundären Säulen Ritter's; das Vermögen der Drähte, durch welche einige Zeit der Strom

einer Säule gegangen, in einem Froschapparat Zuckungen zu veranlassen; das elektrische Verhalten eines feuchten Papierstreifens, der sich zwischen den Polen einer Säule befunden, und einige andere Thatsachen mehr, gehören in die Klasse der in Rede stehenden Erscheinungen.

De la Rive machte dieselben im Jahre 1827 zum Gegenstande seiner Untersuchungen, und er wies nach, daß wenn z. B. zwei Platindrähte als Elektroden einer Säule gedient, sie die Fähigkeit besitzen, für sich selbst einen secundären Strom zu erregen, und zwar so, daß derselbe in den Drähten in einer Richtung sich bewegt, entgegengesetzt derjenigen, in welcher der Strom der Säule durch sie kreiste. Der Genfer Physiker suchte die Ursache dieses secundären Stromes in einer eigenthümlichen Beschaffenheit der Poldrähte, welche dieselbe unter dem Einflusse des primitiven Stromes erlangen, während Becquerel jenem einen chemischen Ursprung giebt.

In seinem neulich erschienenen *Traité de l'électricité* spricht nämlich dieser Naturforscher die Behauptung aus, daß nur in dem Falle der fragliche secundäre Strom eintrete, wo die Poldrähte in eine salinische Flüssigkeit eintauchen, während durch dieselben der Strom der Säule gehe. Unter diesen Umständen, sagt Becquerel, zersetze sich das Salz, die Basis häufe sich um die negative, die Säure um die positive Elektrode an, und bringe man die Drähte, nach deren Abtrennung von der Säule, in eine leitende Flüssigkeit, so verbinde sich Basis und Säure wieder mit einander, und es müsse daher, gemäß den bekannten elektro-chemischen Gesetzen, ein Strom entstehen, der von dem mit der Basis behafteten Drahte durch die leitende Flüssigkeit nach demjenigen gehe, welchem die Säure adhäre. Auf eine gleiche Weise läßt Becquerel die Ströme der secundären Säulen entstehen. Dieser Erklärungsweise zufolge würden also die

Poldrähte und die Elemente einer Ritter'schen Säule nur als Stromleiter und nicht als wirkliche Elektromotoren sich erweisen.

Bei elektro-chemischen Versuchen, welche ich neuerlich in der Absicht anstellte, das Volta'sche Verhalten der Flüssigkeiten auszumitteln, die ihre Farbe mit der Temperatur wechseln ¹⁾, beobachtete ich einige Erscheinungen, die mir starken Zweifel an der Richtigkeit der Erklärung des französischen Naturforschers einflößten, und welche mich veranlaßten, den interessanten Gegenstand aufs Neue einer etwas genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Ob nun gleich diese noch weit davon entfernt ist, geschlossen oder erschöpfend zu seyn, so hat mir dieselbe doch einige Resultate geliefert, von denen ich glaube, daß sie geeignet sind, jetzt schon veröffentlicht zu werden, und ich theile sie, trotz ihrer dermaligen Lückenhaftigkeit, namentlich deswegen mit, weil sie sich auf elektrische Erscheinungen beziehen, die meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind, und scheinbar wenigstens auf keine der bekannteren zurückgeführt werden können.

Bei der fraglichen Untersuchung mußte ich natürlich meine Aufmerksamkeit zuerst auf leitende Flüssigkeiten, die nicht salinischer Natur sind, richten; denn würde die Hypothese Becquerel's richtig seyn, so ist klar, daß Platindrähte keinen secundären Strom zu erzeugen vermöchten, nachdem sie als Elektroden in reine Säuren oder Alkalien eingetaucht gewesen.

Eine U-förmig gebogene Glasröhre wurde mit chemisch-reiner Schwefelsäure angefüllt, in deren jeden Schenkel ein vorher sorgfältig gereinigter Platindraht gebracht und die freien Drahtenden mit einem Galvanometer in Verbindung gesetzt, das, mit über 2000 Windungen versehen, einen außerordentlichen Grad von Empfindlichkeit besitzt. Unter den angegebenen Umständen zeigte die

1) S. Annal. Bd. XXXXV S. 263.

Nadel nicht die mindeste Bewegung; verband man aber die Platindrähte nur 2" lang mit einer, nur aus wenigen kleinen Plattenpaaren bestehenden Säule, die einen Strom erzeugte, eben hinreichend, um in dem Schwefelsäurehydrat enthaltenes Wasser zu zersetzen, so wurde bei der Wiederverbindung der Poldrähte mit dem Multiplikator die Nadel mit Heftigkeit mehrmal im Kreise herumgetrieben, und zwar in einer solchen Richtung, daß sie einen Strom anzeigte vom negativen Poldrahte durch die Flüssigkeit zum positiven Draht gehend.

Selbst wenn die Platinelektroden nur so lange mit dieser Säule communicirten, als nöthig war, diese mit jenen zu schliessen und wieder zu öffnen, so brachten sie einen secundären Strom hervor, noch zu stark, um mit dem erwähnten Galvanometer gemessen werden zu können. Liefs ich den Strom besagter Säule 5" durch die Platindrähte gehen, und verband diese hierauf mit einem Galvanometer von 200 Windungen, so erhielt ich eine Ablenkung von 60° ; waren die Drähte 30" dem Einflusse des Stromes unterworfen gewesen, so betrug die Abweichung 90° . Diente Schwefelsäure, mit ihrem eigenen Volumen Wassers versetzt, bei dem Versuche, so wurden unter sonst gleichen Umständen etwas stärkere Ströme erhalten, diejenige von 60° wurde auf 70° , der von 90° auf 130° erhöht. Wendete ich dreifach verdünnte Schwefelsäure an, und liefs die Platindrähte 10" in Verbindung mit einer Säule, deren Strom so schwach war, daß er das so leicht elektrolysirbare Jodkalium kaum spurenweise zerlegen konnte, so erhielt ich einen secundären Strom, der die Nadel meines empfindlichen Galvanometers noch um 160° ablenkte.

Alle die besprochenen Ströme sind nun keinesweges von nur augenblicklicher Dauer; sie währen je nach Umständen, die genauer anzugeben ich noch nicht im Stande bin, längere oder kürzere Zeit. So z. B. vergingen in einem Falle, wo die anfängliche Abweichung 80°

80° betrug, 4' ehe die Strömung gänzlich aufhörte, in einem anderen, bei einer anfänglichen Ablenkung von 160°, 30'. Waren die Drähte so lange mit der Säule verbunden gewesen, daß sie vermocht hätten, durch einen secundären Strom die Nadel um 160° abzulenken, und wartete man 4', ehe die Drähte mit dem Galvanometer verbunden wurden, so betrug nun die Abweichung 100°; öffnete man hierauf die Kette und schloß sie nach weiteren 4' wieder, so wich die Nadel noch um 20° ab, wurde wieder geöffnet und nach abermaligem Warten von 4' geschlossen, so ergab sich noch eine Ablenkung von 10°.

Noch habe ich die Zeit nicht bestimmt, welche vergeht, bis der secundäre Strom vollkommen verschwindet, wenn die Kette, welche die polarisirten Drähte mit der Schwefelsäure bilden, in bestimmten Zeitintervallen geöffnet und geschlossen wird. So viel ergibt sich aber schon aus meinen bisherigen Versuchen, daß unter diesen Umständen der polarisirte Zustand der Drähte länger andauert, als dieß der Fall ist, wenn man dieselben nach Abtrennung von der Säule an ihren freien Enden oder mittelst des Galvanometerdrahtes sich berühren läßt. Ja ich habe selbst Grund zu vermuthen, daß auch das Oeffnen und Schließen der Kette, falls diese Operation in Bezug auf Zeit in gewissen Zwischenräumen stattfindet, die elektromotorische Kraft der Drähte auf eine längere Zeit erhalten werden kann, als durch irgend ein anderes Mittel. Läßt man die polarisirten Drähte nach Abtrennung von der Säule in der Flüssigkeit stehen, ohne sie an ihren freien Enden in leitende Verbindung zu setzen, so zeigt sich noch Stunden lang nachher ein Strom, wenn man ein empfindliches Galvanometer zwischen diese Drähte stellt.

Bei vorerwähnten Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, eine Erscheinung zu beobachten, die, meines Bedünkens, verdient, die Aufmerksamkeit der Phy-

siker auf sich zu ziehen. Läßt man polarisirte Drähte, die in ein- oder mehrfach mit Wasser verdünnte Schwefelsäure eintauchen, so lange mit dem Galvanometer verbunden, bis dessen Nadel auf Null zurückgekehrt ist, so tritt auf's Neue eine Strömung ein, welche nach der früheren Richtung geht, wenn die Kette geöffnet und nach einigen Secunden wieder geschlossen wird. Dieser zweite secundäre Strom ist schwächer als der erste; in welchem Verhältniß aber jener zu diesem in Bezug auf Intensität steht, habe ich noch auszumitteln, eben so die Beziehung, welche zwischen der Dauer des Geöffnetseyns der Kette und der Stärke des zweiten secundären Stromes stattfindet. Was letzteren Punkt betrifft, so scheint es, daß innerhalb gewisser Zeitgränzen besagter Strom eine um so größere Intensität habe, je länger das Intervall zwischen dem Oeffnen und Schließen der Kette ist. Schloß ich letztere z. B. unmittelbar wieder nach dem Oeffnen, so war die Abweichung kaum merklich, verfloßen 2", so wich die Nadel um 5° ab, liefs ich 10" vergehen, so betrug die Ablenkung 12° . Liefs ich nun bei geschlossener Kette die Nadel wieder ihren Nullpunkt einnehmen, so zeigte sich bei wiederholtem Oeffnen und Schließen abermals ein Strom, und es konnte ein solcher lange Zeit hindurch durch das gleiche Mittel erregt werden. Dieses merkwürdige Verhalten ist es auch, auf das ich vorhin andeutete, und welches mich vermuthen läßt, daß einmal polarisirte Drähte durch successives Oeffnen und Schließen der von ihnen und der sauren Flüssigkeit gebildeten Kette länger in ihrem eigenthümlichen Zustande erhalten werden können, als durch irgend ein anderes Mittel.

Nachträglich habe ich noch zu bemerken, daß alle bis jetzt erwähnten Resultate mit Golddrähten im Allgemeinen eben so erhalten werden, als mit solchen aus Platin; nur war, unter sonst gleichen Umständen, die Abweichung der Nadel bei Gold etwas bedeutender, als

diejenige, veranlaßt durch das Platin. Wurden Eisendrähte anstatt der vorigen, und Kalilösung anstatt der Schwefelsäure angewendet, und konnte das Galvanometer durch diese Vorrichtung nicht afficirt werden, so zeigten sich dieselben, nachdem nur 5" lang ein Strom durch sie gegangen, so schwach, daß derselbe kaum Spuren von Jodkalium zersetzte, so stark polarisirt, um eine Abweichung von 180° zu verursachen. Versilberte Kupferdrähte erregten, unter den gleichen Umständen, einen secundären Strom, dessen Stärke mit meinem empfindlichen Galvanometer nicht mehr gemessen werden konnte, indem derselbe die Nadel im Kreise herumtrieb. Versuche mit anderen Metallen, z. B. mit Zink, gaben ähnliche Resultate, so daß es also im hohen Grade wahrscheinlich ist, daß alle festen metallischen Leiter die Fähigkeit besitzen, unter den erwähnten Umständen elektrisch polarisirt zu werden, und dies wohl unter sonst gleichen Bedingungen in einem verschiedenen Grade, je nach der Beschaffenheit des Metalles.

Ziehen wir nun aus den vorgelegten Thatsachen einige Folgerungen in Beziehung auf die erwähnte Becquerel'sche Erklärung der secundären Ströme. Schon der einzige Umstand, daß in reiner Schwefelsäure oder Kalilösung Metalle unter Beihülfe eines Stromes elektrisch polarisirt werden, liefert, wie mir scheint, einen schlagenden Beweis gegen die Richtigkeit der Ansicht des französischen Naturforschers; denn von Zersetzung und Wiederbildung eines Salzes kann unter den angeführten Umständen keine Rede seyn. Wäre es aber nicht möglich, daß eine andere, als die von Becquerel bezeichnete chemische Action den fraglichen Strom erregte; könnten vielleicht nicht an den Poldrähren Spuren der Elemente des elektrolysirten Wassers hängen bleiben, und diese durch ihre Wiedervereinigung die in Rede stehende Stromerscheinung veranlassen?

Ich war anfänglich geneigt, in diesem Umstande die

Ursache der elektrischen Polarisation zu sehen; allein folgende Thatsachen scheinen mir diese Ansicht nicht zuzulassen.

Wird z. B. die negative Elektrode mit einem Platindraht vertauscht, der in keiner Verbindung mit der Säule gestanden hat, an dem also kein Wasserstoff hängen kann, so sollte unter diesen Umständen kein Strom entstehen, nichts destoweniger tritt aber doch ein solcher auf. Würde man auch in diesem Falle noch entgegenwollen, und sagen, daß vielleicht in der Flüssigkeit, die mit dem negativen Poldrahte während des Stromdurchganges in unmittelbarer Berührung gestanden, doch noch Wasserstofftheilchen enthalten seyn könnten, so läßt sich dieser Einwand durch die Thatsache völlig entkräften, daß ein Strom, unfähig den am leichtesten zersetzbaren Elektrolyten, das Jodkalium, in seine Bestandtheile zu trennen, doch noch im Stande ist, die metallischen Elektroden elektrisch zu polarisiren. Unter den angegebenen Umständen kann daher von Zersetzung und Wiederbildung des Wassers nicht die Rede seyn, eben so wenig als von Zerlegung und Reconstituierung eines Salzes. Ich glaube mich daher berechtigt, aus meinen Versuchen die allgemeine Folgerung zu ziehen, daß eine gewöhnliche chemische Thätigkeit nicht die Ursache der fraglichen secundären Ströme ist.

Eine andere Thatsache, die der Ansicht des Pariser Gelehrten ebenfalls ungünstig erscheint, ist die, daß, nachdem die polarisirten Drähte durch Schließung zur Kette gänzlich aufgehört haben einen Strom zu erregen, sie dieses Vermögen wieder erlangen durch Oeffnen und Schließen des Kreises. Ein Strom unter solchen Umständen erzeugt, kann aber, wie mir scheint, unmöglich in einer chemischen Thätigkeit seinen Ursprung nehmen, denn unseren jetzigen Erfahrungen gemäß findet eine solche in dem fraglichen Falle nicht statt.

Ueber die eigentliche Ursache der so merkwürdigen

elektrischen Polarisation der Metalle erlaube ich mir zwar bis jetzt noch nicht irgend eine bestimmte Ansicht zu äußern; aber ich kann doch nicht umhin, an diesem Orte die Resultate meiner Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des Eisens in Erinnerung zu bringen, und namentlich die Thatsache anzuführen, daß dieses Metall zu einem eminent elektro-negativen Elemente wird, indem man dasselbe zur positiven Elektrode eines Stromes macht. Es kann das Eisen durch dieses Mittel so negativ gemacht werden, daß es den auf elektrolytischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff, wie Platin oder Gold, frei an sich auftreten läßt, und weder von Salpetersäure noch einer Kupfersalzlösung chemisch afficirt wird. Umgekehrt verwandelt sich das so modificirte Metall wieder in ein positives Element, wenn man dasselbe nur für einen Augenblick als negative Elektrode functioniren läßt. Daß dieses merkwürdige Verhalten des Eisens durch die von Faraday und Becquerel aufgestellte Theorie eben so wenig erklärt wird, als durch jede andere Hypothese, welche die Ursache der Passivität dieses Metalles in einer dasselbe umgebenden Hülle sucht, habe ich durch ziemlich schlagende Gründe bewiesen, deren Gewicht der englische Naturforscher anerkannt und deswegen auch seine Ansicht aufgegeben hat. Nichts destoweniger wird dieselbe noch, wie ich sehe, von manchen Physikern als die richtige angenommen. Wenn nun das natürlich positive Eisen dadurch zu einem negativen Metalle wird, daß es als positive Elektrode dient, so dürfen wir uns nicht verwundern, wenn auch die anderen Metalle unter gleichen Umständen eine ähnliche elektromotorische Veränderung erleiden, wenn also z. B. das als positiver Pol functionirende Platin noch negativer wird, als es in seinem natürlichen Zustand ist, und umgekehrt dieses Metall, indem es die Rolle des negativen Poles spielt, einen positiveren Charakter annimmt.

Nach der Ansicht, die ich über die Entstehungsweise des Stromes hydro-elektrischer Säulen habe, würde die eben besprochene Veränderung des elektromotorischen Verhaltens der Metalle zunächst darin begründet seyn, daß in dem Platin, z. B. als negativer Pol, die Verwandtschaft zum Sauerstoff in eben demselben Grade vermehrt würde, als diese Verwandtschaft des gleichen Metalles durch den Umstand abnimmt, daß es als positive Elektrode dient. Wenn nun auch auf dem bezeichneten Wege die von dem Platin erlangte höhere Oxydirbarkeit nicht den Grad erreicht, der nöthig ist, damit das Metall, indem es in eine saure Flüssigkeit eintaucht, sich wirklich oxydirt, so muß doch, den von mir neulich in einigen wissenschaftlichen Zeitschriften entwickelten Ansichten zufolge, ein Tendenz-Strom entstehen, falls Platindrähte, die als Elektroden gedient, in eine leitende und eine Sauerstoff-Verbindung enthaltende Flüssigkeit eintauchen und zur Kette geschlossen werden.

Bevor ich zu einem anderen Gegenstande übergehe, erlaube ich mir hier noch die Notiz mitzutheilen, daß es einem meiner wissenschaftlichen Freunde, einer neulich von ihm erhaltenen brieflichen Anzeige zufolge, gelungen ist, das positive Zink vermittelst eines Stromes so negativ zu machen, daß dieses Metall nicht mehr im Stande ist, aus einer Auflösung des blauen Vitriols Kupfer zu fällen. Von mir selbst ist übrigens diese Angabe noch nicht verificirt worden.

Ich komme nun zur Besprechung einiger von mir beobachteten Erscheinungen, die, so viel mir bekannt ist, noch ganz neu sind, und die, ihrer Sonderbarkeit halber, wohl einiges Interesse bei denen erregen dürften, welche sich mit der Volta'schen Elektricität beschäftigen.

Wird chemisch reine Salzsäure, in einer U-förmig gebogenen Röhre enthalten, vermittelst Platindrähte einige Secunden lang mit den Polen einer Säule verbun-

den, deren Strom eine merkliche Gasentwicklung in der sauren Flüssigkeit veranlaßt, ersetzt man hierauf die gebrauchten Drähte mit neuen, d. h. mit solchen, die noch nicht als Poldrähte gedient, und verbindet man durch dieselben die Salzsäure mit dem Galvanometer, so weicht die Nadel dieses Instrumentes ab, und zwar nach einer Richtung, aus der sich ergibt, daß ein Strom von derjenigen Flüssigkeitssäule, die mit dem negativen Poldraht in unmittelbarer Berührung gestanden, nach der Säule sich bewegt, in welche die positive Elektrode tauchte. Wird das zweite Drahtpaar abermals durch ein neues drittes, dieses wieder durch ein viertes und so fort ersetzt, so tritt die nämliche Stromerscheinung ein.

Verwechselt man die respective Stellung der Poldrähte in beiden Schenkeln der Röhre unmittelbar nach Abtrennung der erwähnten Vorrichtung von der Säule so, daß der negative Poldraht in die Flüssigkeitssäule zu stehen kommt, in welche ursprünglich die positive Elektrode tauchte, und umgekehrt, so ändert dieser Umstand die Stromrichtung nicht ab; bedient man sich anstatt der Salzsäure des Schwefelsäurehydrats für sich oder mit Wasser verdünnt, so werden ganz ähnliche Resultate erhalten, und ich habe alle Ursache anzunehmen, daß eine große Anzahl leitender Flüssigkeiten sich gerade wie die beiden erwähnten verhalten.

Aus diesen Thatsachen erhellt, daß die Ursache der secundären Ströme nicht allein in den Polen wirksam ist, sondern daß auch die in chemischer Beziehung identen, unter einander communicirenden Flüssigkeitssäulen unter dem Einfluß eines Stromes elektrisch polarisirt werden.

Um auszumitteln, ob in den angegebenen Fällen der secundäre Strom nicht ausschließlich durch die Flüssigkeit erregt werde, wurde folgender Versuch angestellt. Zwei Platindrähte in Schwefelsäurehydrat eintauchend, dienten für einige Secunden als Elektroden eines Stromes, der Wasser ziemlich lebhaft zersetzte. Diese Drähte

brachte man hierauf in Schwefelsäurehydrat, das aber nicht dem Einflusse eines Stromes ausgesetzt gewesen war, und setzte dann die Vorrichtung mit dem Galvanometer in Verbindung. Die Nadel wurde unter diesen Umständen lebhaft afficirt, und gerade so abgelenkt, als geschehen seyn würde, wären die Poldrähte nicht in neue Schwefelsäure gebracht worden. Hieraus folgt nun, daß die Poldrähte und die mit ihnen während des Stromdurchganges in unmittelbarer Berührung stehenden Flüssigkeitssäulen zu gleicher Zeit und auf dieselbe Weise elektrisch polarisirt werden.

Noch bleibt mir übrig, Einiges über das Verhältniß zu sagen, in welchem in einem gegebenen Falle die Stärke des secundären Stromes, durch die Poldrähte allein erzeugt, zu der Stärke des Stromes steht, den die Flüssigkeitssäulen, in welche jene eintauchten, ebenfalls für sich allein erregen. Nach den wenigen Versuchen, die ich über diesen Gegenstand angestellt habe, scheint es, als ob das fragliche Verhältniß hauptsächlich durch die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeit bedingt sey, welche zum Versuche dient. Ist dieselbe Salzsäure, so können, wie bereits bemerkt worden, die Poldrähte ihre Stellung in den Schenkeln wechseln, ohne daß dadurch die Richtung des secundären Stromes verändert wird. Aus dieser Thatsache aber folgt, daß der von der Flüssigkeit erregte secundäre Strom an Stärke den durch die Poldrähte hervorgerufenen übertrifft. Dient das Schwefelsäurehydrat, entweder für sich oder mit Wasser verdünnt, als Versuchsflüssigkeit, so läßt sich die Stellung der Poldrähte in den Schenkeln ohne Veränderung der Stromrichtung nicht verwechseln, was beweist, daß in diesem Falle die Drähte stärker polarisirt sind, als die Flüssigkeit. Was nun die Dauer der Ströme betrifft, welche durch polarisirte Flüssigkeiten erregt werden, so muß ich bemerken, daß dieselbe eben so wenig nur au-

genblicklich ist, als diejenige der durch die Poldrähte erzeugten Ströme.

Noch habe ich aber nicht die Zeit gehabt durch Versuche genau zu bestimmen, wie sich in gegebenen Fällen die Dauer des elektrisch polarisirten Zustandes der festen metallischen Leiter zu der Dauer des gleichen Zustandes der Flüssigkeiten verhält. Aus folgender Thatsache scheint hervorzugehen, daß das fragliche Verhältniß durch die chemische Beschaffenheit der Versuchsflüssigkeit wesentlich bestimmt wird. Wenn diese z. B. Schwefelsäurehydrat ist und die Poldrähte unmittelbar nach ihrer Abtrennung von der Säule ihre Stellung in den Schenkeln wechseln, so wird die Richtung des Stromes anfänglich, wie schon erwähnt worden, von der respectiven Lage der Drähte bestimmt, d. h. so, daß vom negativen Poldraht der Strom nach dem positiven geht, jener also gegen diesen positiv sich verhält. Sehr bald aber nimmt dieser Strom ab, die Nadel kehrt auf Null zurück, und es tritt endlich eine Strömung in entgegengesetzter Richtung ein, d. h. es geht dieselbe unter den angeführten Umständen von dem positiven Poldraht nach dem negativen. Ist dieser Zustand eingetreten, so können nun die Drähte verwechselt werden, ohne daß dadurch eine Veränderung in der Stromrichtung veranlaßt würde. Diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß der elektrisch polarisirte Zustand des Schwefelsäurehydrats länger andauert, als derjenige der Poldrähte.

Hinsichtlich des Grades der Fähigkeit, elektrisch polarisirt zu werden, scheint zwischen den festen metallischen und den flüssigen Leitern ein ziemlich großer Unterschied obzuwalten. So z. B. vermag ein Strom noch Platin merklich zu polarisiren, während derselbe nicht mehr im Stande ist, Salzsäure in diesen Zustand zu versetzen; eine Flüssigkeit, die unter den von mir bis jetzt untersuchten am leichtesten sich polarisiren läßt.

Ich liefs einen Strom, der das Jodkalium nicht mehr zu zersetzen vermochte, 20" lang durch Platindrähte und Salzsäure gehen; wurde nun diese Vorrichtung mit meinem empfindlichen Galvanometer verbunden, so erhielt ich noch eine Ablenkung von 35° . Nahm ich aber die Poldrähte unmittelbar nach ihrer Abtrennung von der Säule aus der Salzsäure heraus, brachte in diese ungebrauchte Drähte, und verband letztere wieder mit dem Multiplicator, so blieb die Nadel vollkommen ruhig; zum Beweis, daß die saure Flüssigkeit unter den angegebenen Umständen entweder gar nicht polarisirt worden war, oder doch so schwach, daß dieser Zustand selbst durch sehr empfindliche Werkzeuge nicht mehr erkannt werden konnte.

Endlich muß der Thatsache noch Erwähnung gethan werden, daß wie die festen, so auch die flüssigen Leiter, nachdem dieselben, zur Kette geschlossen, keinen Strom mehr erregen, wieder elektrisch differencirt werden können, ohne hiezu der Beihülfe eines neuen Stromes zu bedürfen. Die Richtigkeit dieser Angabe erhellt aus folgendem Versuche: Ich liefs durch Salzsäure, in einer U-förmigen Röhre enthalten, 19" lang einen Strom gehen, der diese Flüssigkeit kaum merklich mehr zersetzte, brachte in die Schenkel der Röhre ungebrauchte Platindrähte, verband diese mit dem Galvanometer, und erhielt die Kette so lange geschlossen, bis die Nadel des Instrumentes auf Null zurückgekehrt war. Oeffnete ich nun den Kreis auf 5", so zeigte sich bei dessen Wiederschließung eine Abweichung der Nadel von 10° . Bald kehrte dieselbe wieder in ihre normale Stellung zurück, sie konnte jedoch durch wiederholtes Oeffnen und Schließen noch mehrere Male nach der gleichen Richtung hin in Bewegung gesetzt werden.

Es ist nun Zeit, zu der Erörterung der Frage überzugehen, durch welche Ursachen die secundären Ströme der Flüssigkeiten erregt werden. So viel läßt sich gleich

im Anfange sagen, daß der durch den flüssigen Leiter gehende Strom die beiden in den Schenkeln enthaltenen Flüssigkeitssäulen auf irgend eine Weise differenciren müsse; aber schwierig ist, anzugeben, worin die Modification jeder einzelnen Säule bestehe, ob dieselbe physikalischer oder chemischer Art sey.

Auf den ersten Anblick hin möchte es scheinen, der Grund der secundären Ströme liege in einer chemischen Thätigkeit; denn wendet man als Versuchsflüssigkeit Schwefelsäure oder Salzsäure an, so tritt in der mit dem negativen Poldraht in Verbindung stehenden Flüssigkeitssäule Wasserstoff, in der den positiven Poldraht berührenden Sauerstoff oder Chlor auf. Es ließe sich nun denken, daß diese Elemente, im aufgelösten Zustande, mit einander sich verbinden könnten, und würde diels wirklich geschehen, so müßte, der chemischen Theorie über den Ursprung der Volta'schen Electricität zufolge, die wasserstoffhaltige Säule zu der mit Sauerstoff oder Chlor geschwängerten sich positiv verhalten, d. h. von jener zu dieser ein Strom gehen, falls beide Säulen durch einen Leiter communicirten.

Diese Ansicht scheint auch wirklich durch die That- sache unterstützt zu werden, daß Schwefelsäurehydrat für sich oder mit Wasser verdünnt, und kürzere oder längere Zeit dem Einflusse eines Stromes unterworfen, der so schwach ist, daß derselbe in der fraglichen Flüssigkeit keine wahrnehmbare Elektrolyse veranlaßt, auch nicht in dem allerschwächsten Grade polarisirt wird; daß das Säurehydrat aber in diesen Zustand tritt, sobald in demselben nur die geringste sichtbare Gasentwicklung stattfindet.

Folgende Gründe aber bestimmen mich, die geäußerte Ansicht als unzulässig zu erklären: Läßt man durch Schwefelsäure einige Secunden lang einen Strom gehen, der in dieser Flüssigkeit eine merkliche Gasentwicklung veranlaßt; erhitzt dann die Säure in beiden

Schenkeln bis zum Sieden, so aber, daß sich die beiden Flüssigkeitssäulen nicht vermischen, und bringt hierauf die letztere in leitende Verbindung mit dem Galvanometer, so zeigt sich eine Abweichung der Nadel, wie vor der Erwärmung. Da es aber möglich wäre, daß selbst unter diesen Umständen noch Spuren von Gas in beiden Säulen zurückblieben, so unterwarf ich, anstatt Schwefelsäure, chemisch reine Salzsäure 10" lang dem Einflusse eines Stromes, der unfähig war in derselben auch nur die allergeringste Gasentwicklung zu verursachen, und der Jodkalium äußerst schwach zersetzte. Wurde nun diese Salzsäure durch frische Platindrähte mit dem Multiplicator in Verbindung gesetzt, so wich dessen Nadel noch um 60° ab, und zwar in einer Richtung, die einen Strom anzeigte, der von dem negativen Schenkel zum positiven ging. Da nun unter den angeführten Umständen von einer Zersetzung der Salzsäure oder des Wassers wohl keine Rede seyn kann, so werden wir auch zu dem Schlusse berechtigt seyn, daß die elektrische Polarisation der flüssigen Körper eben so wenig von gewöhnlichen chemischen Actionen bedingt ist, als diejenige der festen metallischen Leiter.

Es ließe sich aber immer noch die Frage stellen, warum denn die Schwefelsäure nicht polarisirt werde, wenn in derselben keine elektrolytische Zersetzung des Wassers stattgefunden. Die Antwort, denke ich, läßt sich aus folgender Thatsache abnehmen. Verschiedene Flüssigkeiten, um auf eine gleich starke Weise elektrisch polarisirt zu werden, erfordern Ströme von sehr verschiedener Intensität. So z. B. verursachte das reine Schwefelsäurehydrat eine Abweichung von 45° , das dreifach mit Wasser verdünnte eine von 14° und die Salzsäure eine Abweichung von 180° ; nachdem diese Flüssigkeiten während der gleichen Zeit dem Einflusse desselben Stromes unterworfen gewesen waren. Aus dieser bedeutenden Wirkungsdivergenz eines und desselben Stromes

erhellet aber, dafs, wenn dieser auch noch beträchtlich schwächer gewesen wäre, er auf die Salzsäure doch noch einen merklichen polarisirenden Einfluß ausübt haben würde, während er auf das Schwefelsäurehydrat oder dessen Verdünnung keine meßbare Wirkung mehr gehabt hätte. Hieraus scheint aber auch zu folgen, dafs die Schwefelsäure nicht deswegen polarisirt wird, weil sich in derselben Wasser zersetzt oder freier Wasserstoff und Sauerstoff sich befindet, sondern weil zur Hervorbringung jenes Zustandes der Flüssigkeit ein Strom erforderlich ist von einer solchen Intensität, dafs derselbe Wasser zu zerlegen vermag.

Wenn nun die bis jetzt angeführten Thatsachen es auch so gut als außer Zweifel setzen, dafs die secundären Ströme, durch Flüssigkeiten erzeugt, von gewöhnlichen chemischen Thätigkeiten unabhängig sind, so ist damit noch nicht bewiesen, dafs die Ursache der elektrischen Polarisation der flüssigen Körper nicht chemischer Art ist. Nach Faraday ist ein Strom von bestimmter Intensität erforderlich, damit durch denselben die chemische Verbindung zweier bestimmten Elemente aufgehoben werde; sollte nun ein Strom, der unter der Zersetzungsstärke ist, bei seinem Durchgange durch den Elektrolyten auf die Verbindungsweise der Bestandtheile des letzteren gar keinen Einfluß ausüben, keine Veränderung in derselben veranlassen? Diese Frage verneinend beantworten, hiefse, nach meiner Ansicht, eine Behauptung aussprechen, zu welcher Thatsachen durchaus nicht berechtigen. Ich halte es im Gegentheil für sehr wahrscheinlich, dafs ein Strom der genannten Art 1) einen Zustand chemischer Spannung zwischen den Bestandtheilen jedes Molecules der elektrolytischen Flüssigkeit hervorruft, d. h. die chemische Verwandtschaft zwischen den Elementen der binären Atome vorübergehend schwächt, und 2) letztere in Beziehung auf die Elektroden auf eine bestimmte Weise richtet, so nämlich, dafs alle Wasser-

stoffseiten der Wasseratome, z. B. der negativen Elektrode, alle Sauerstoffseiten der positiven Elektrode zugewendet werden. Dieser Zustand der Spannung und einer bestimmten Anordnung hört nun mit seiner Ursache nicht unmittelbar auf, sondern dauert in Folge der Trägheit der Theilchen noch kürzere oder längere Zeit an, und indem nun die Bestandtheile jedes Molecules des Elektrolyten allmählig wieder in ihre normale Relation zu einander treten, z. B. also das Sauerstoff- oder Chlortheilchen wieder in die alte innigere Verbindung mit dem Wasserstofftheilchen zurückkehrt, wird die nämliche Erscheinung veranlaßt, die eintritt, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor sich verbindet, d. h. es entsteht ein Volta'scher Strom, der vom Wasserstoff zum Sauerstoff, oder, was das Gleiche ist, der von der Flüssigkeitssäule, die mit dem negativen Poldrahte in Berührung stand, zu der Säule geht, welche mit dem positiven Pol unmittelbar communicirte. Oben angeführten Thatsachen zufolge zeigt sich aber wirklich ein Strom von der bezeichneten Richtung.

Ich bin nun weit davon entfernt, die so eben auseinandergesetzte Hypothese für die absolut richtige Erklärung der fraglichen Stromerscheinungen zu halten; allein nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft dürfte es wohl schwer seyn, eine andere Theorie über die so merkwürdige Polarisation flüssiger Körper aufzustellen, und namentlich möchte es der Contacthypothese schwer fallen das Problem zu lösen. Wäre nun meine Ansicht richtig, so würde aus derselben die wichtige Folgerung fließen, daß es zwischen der vollständigen Trennung zweier Elemente von einander und ihrer möglichst innigen chemischen Vereinigung auch intermediäre Verbindungszustände gebe, von denen die Chemie bis jetzt noch nichts weiß, ob es gleich an anderweitigen Thatsachen nicht fehlt, die der ausgesprochenen Vermuthung Raum geben. Meiner Ansicht nach ist der Isomerismus, zum

Theil wenigstens (wie ich dieß an einem anderen Orte nachzuweisen gesucht habe), eine solche Thatsache.

Aus meiner Hypothese würde weiter folgen, daß einfache flüssige Leiter der elektrischen Polarisation nicht fähig sind, und in der That zeigt auch das Quecksilber keine Spur derselben. Mir wenigstens ist es durchaus nicht gelungen, selbst nur den schwächsten secundären Strom mit diesem Metalle unter den oben angeführten Umständen zu erhalten. Schließlich und nachträglich muß ich noch einige Bemerkungen über die Volta'sche Polarisation der festen metallischen Leiter beifügen. Aus obigen Angaben erhellt zur Genüge, daß die Ursache des polarisirten Zustandes der festen Körper eine andere ist, als diejenige, welche die elektrolytischen Flüssigkeiten elektrisch differencirt, und, wie es scheint, ist jene zusammengesetzter Art, d. h. beruht nicht allein auf einem Stromdurchgang. Bringt man in eine U-förmig gebogene Röhre als flüssigen Leiter Quecksilber, und läßt in deren Schenkel die Poldrähte einer Säule eintauchen, so erhält man, wenn die letzteren von der Säule abgetrennt und mit dem Galvanometer verbunden werden, keine Abweichung der Nadeln. Auch polarisiren sich, nach den Erfahrungen Becquerel's, nur diejenigen Poldrähte, welche während des Stromdurchganges mit einer elektrolytischen Flüssigkeit in unmittelbarer Berührung stehen. Aus diesen Thatsachen scheint nun zu folgen, daß die Polarisation der Poldrähte durch zwei Umstände bedingt wird: erstens durch den Strom der Säule, und zweitens durch die chemische Natur der Flüssigkeiten, in welche die Poldrähte tauchen. In wiefern nun diese beiden Umstände die elektrische Polarisation der Metalle bestimmen, darüber wage ich noch nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen; weitere experimentelle Forschungen können allein über diesen Gegenstand Licht verbreiten.

Basel, im October 1838.

IX. *Ueber eine merkwürdige Eigenthümlichkeit der elektrischen Spannung.*

Unter diesem Titel hat Hr. C. Doppler, Prof. der Mathematik am polytechnischen Institut zu Prag, in der »*Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften*« (Jahrgang 1837, S. 342) eine Erfahrung beschrieben, die jedenfalls beachtenswerth ist. — Es wurde nämlich entweder eine 3 Fufs lange Messingröhre, oder eine massive, bedeutend dünnere Messingstange zwischen die beiden Taster eines vortrefflichen Fühlhebel-Apparats gebracht, jedoch, der Isolirung wegen, durch genugsam dicke Glasstücke von ihnen getrennt. Schon nach Mittheilung einer geringen Elektrizitätsmenge, heifst es nun, fing der Zeiger des Fühlhebels an, sich sehr merkbar zu bewegen, und auf eine allmählig eintretende *Verkürzung* der Stange hinzuweisen; diese Bewegung nahm bei steigender Spannung so rasch zu, dafs man sich genöthigt sah, statt des doppelten Fühlhebels den einfachen anzuwenden, um dem Gange des Zeigers leichter mit dem Auge folgen zu können. Bei jedesmaligem Abziehen oder unwillkürlichem Ueberspringen eines elektrischen Funkens zeigte sich augenblicklich durch das Zurückspringen des Zeigers die eingetretene Verlängerung, die aber bei anwachsender Spannung sogleich wieder in *Verkürzung* überging. — Es wird dann noch bemerkt, diese Versuche seyen mit einem Plattenpaar angestellt (, also mit einem elektrischen Strom? *P.*); sonst ist über das Verfahren nichts Näheres angegeben.

X. *Platinfeuerzeug mit neuem Ventil, nebst Anwendung des letzteren zu Gasometern, Eudiometern und anderen Apparaten;*
von W. Eisenlohr.

Bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Freiburg zeigte ich ein von mir erfundenes Ventil vor, welches bei Zündmaschinen, Gasometern und bei manchen andern Apparaten von wesentlichem Nutzen seyn wird, indem es mit großer Einfachheit die Vortheile vereinigt, daß es sich nie abnutzt, hermetisch schließt und äußerst wohlfeil ist. Da man dieses Ventil am besten in seiner Anwendung auf das Platinfeuerzeug kennen lernt, so lasse ich die Beschreibung des letzteren Apparates hier unmittelbar folgen:

Dieses Platinfeuerzeug, welches in Fig. 3 und 4 Taf. I im dritten Theil der wirklichen GröÙe abgebildet ist, besteht: 1) aus einem, durch Quecksilber, verdünnte Schwefelsäure oder irgend einer andern Flüssigkeit gesperrten Glasventile *AB*; 2) aus einem Glascylinder *CC*; 3) einem Platinschwamm *D*; 4) einer elastischen Feder aus Metalldraht, und 5) einem GefäÙ *FF* von Glas, Porcellan oder einem andern Körper.

Das Ventil *AB* (besonders und in vergrößertem Maasstabe abgebildet in Fig. 5) besteht aus einem Glasröhrchen, welches an zwei oder mehreren Stellen zu Kugeln *A*, *B*, *a* aufgeblasen ist. Die Kugel *B* ist oben oder zur Seite offen und communicirt mit *A* durch das krumm gebogene Glasröhrchen. Das Röhrchen ist von *A* bis *B* mit einer beliebigen Sperrflüssigkeit, am besten mit einer Mischung aus 4 Theilen Wasser auf 1 Theil Schwefelsäure, ganz oder zum Theil angefüllt. Diese Mischung ist besonders zweckmäÙig, weil die Schwefel-

säure und das Wasser sehr stark an das Glas adhären und folglich *hermetisch schließen*; ferner weil diese Mischung wegen der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser *nie verdunstet*. Von der Kugel *B* kann das in dem Cylinder *C* entwickelte Wasserstoffgas in die Kugel *A* treten, wenn die Sperrflüssigkeit aus dem gekrümmten Röhrchen *AB* durch Vermehrung der Elasticität des Gases in die Kugel *A* gedrückt ist. Aus der Kugel *A* entweicht das Gas nach *a*, dringt durch das Röhrchen *ab* (Fig. 3) entweder in die luftdicht umschliessende Hülse *de* von Metall oder Glas und strömt durch die feine Oeffnung bei *c* aus; oder es strömt (wie in Fig. 4 Taf. I) unmittelbar durch die gekrümmte und ausgezogene Glasröhre aus. Der Zweck der zweiten Kugel *a* ist, daß die Blasen, welche in *A* durch die Sperrflüssigkeit gebildet werden, und etwa bis in die obere Oeffnung von *A* dringen, in der zweiten Kugel zerplatzen!

Der Cylinder *C* ist luftdicht in den Deckel *GG*, welcher von Holz oder Metall seyn kann, gekittet. Der Kitt muß, wenn der Cylinder warm ist, eingegossen werden und eine mehrere Linien dicke Schicht bilden. Er kann aus weißem Wachs, Harz und Terpenthin zusammengesetzt werden. Der Cylinder kann die Gestalt wie in Fig. 3 oder 4 haben; nur ist letztere zweckmäßiger, weil der Wulst *pq* das zu weite Emporschnellen beim plötzlichen Aufhören des Drucks auf die Feder verhindert.

Die Feder *EE*, welche den Cylinder *C* umschließt, und ihn, wenn er herabgedrückt ist, bei aufgehörendem Druck wieder emporschnellt, sitzt auf dem Ringe *HH* auf, dessen Mitte den Cylinder *CC* aufnimmt und dessen Rand auf dem Gefäße *FF* aufsitzt. Dieser Ring ist von Holz oder Metall, und paßt auf die Oeffnung des Gefäßes *FF*, ohne fest darin zu seyn. In dem Cylinder *CC* hängt an dem Ventil *AB* ein Stück Zink *K* an einem Blei- oder Kupferdraht. Die elastische Feder

kann auch durch irgend eine andere mechanische Vorrichtung ersetzt werden. Diese ist die wohlfeilste und zweckmäßiger, als wenn der Cylinder z. B. durch einen Schwimmer in die Höhe gedrückt würde.

Das Platinschwämmchen *D* kann, wie in Fig. 3, durch eine fingerhutartige Hülse *mm* von Holz oder Metall vor Staub geschützt werden. Diese Hülse ist an einem Drahte *nn* befestigt, der in dem Ringe *HH* fest gemacht ist. Oder das Platinschwämmchen ist, wie in Fig. 4, von einem feststehenden metallenen Cylinder umgeben.

Die Flüssigkeit in dem Gefäße *FF* besteht aus der gewöhnlichen Mischung von 1 Schwefelsäure auf 6 Wasser dem Gewicht nach. Das Niveau dieser Flüssigkeit außerhalb des Cylinders ist durch die Linie *rr* angegeben. Das Zink *K* wird an dem kupfernen Haken so aufgehängt, daß nach Entwicklung des Wasserstoffgases das Niveau des Wassers im Cylinder etwas niedriger steht als außen, etwa in *ss*.

Die Art wie dieses Feuerzeug in Gang gesetzt wird, ist folgende: Zu Fig. 3 bringt man, nachdem die Hülse *de* abgenommen ist, in der Mündung *b* des Glasröhrchens einige Tropfen Sperrflüssigkeit. Diese senken sich und füllen alsdann das gekrümmte Röhrchen von *A* bis *B* an. Hierauf wird die Hülse *de* entweder an das Glasröhrchen gekittet oder aufgeschraubt. Zu Fig. 4 bringt man die Sperrflüssigkeit dadurch nach *AB*, daß man den Cylinder *CC* mit *HH* aus dem Gefäße *F* herausnimmt, die Spitze *c* in ein Schälchen mit Sperrflüssigkeit taucht, das offene Ende des Cylinders *C* in den Mund nimmt, und so lange saugt, bis einige Tropfen Sperrflüssigkeit in das Glasröhrchen eingedrungen sind.

Hierauf wird das Zink mittelst eines Häckchens an dem Ventil *AB* aufgehängt und der Cylinder *C* mit dem Ringe *HH* auf das Gefäße *II* gesetzt. Drückt man nun auf den Deckel *gg*, so geht der Cylinder *C* in die Flüssigkeit herab, das äußere Niveau *rr* steigt, die Luft

in dem Cylinder *C* wird dadurch zusammengeprefst und drückt die Sperrflüssigkeit aus dem gekrümmten Röhrchen *AB* in die Kugel *A*. Ein Theil der Luft entweicht durch die Oeffnung *c*, und die Säure kann darum an das Zink gelangen. Sobald dies geschieht, entwickelt sich das Wasserstoffgas, entweicht anfänglich mit Luft vermischt, zuletzt aber in solcher Mengung, daß es sich an dem Platinschwamm *D* entzündet. Nun ist die Maschine im Gange. So oft man Feuer haben will, drückt man auf den Deckel *gg*; dadurch geht der Cylinder herab, die Hülse *mm* in Fig. 3 bleibt aber stehen, der Platinschwamm wird von dem comprimierten, bei *c* ausströmenden Gasstrom getroffen, und letzterer entzündet sich. Hat man von der entstandenen Flamme Gebrauch gemacht, so läßt man den Deckel *gg* wieder los, die elastische Feder *EE* drückt ihn wieder in die Höhe, die Sperrflüssigkeit in *A* tritt zurück in das Röhrchen *AB* und das übrige Wasserstoffgas ist hermetisch abgeschlossen. An dem Zink aber wird das entwichene Gas durch neu entstehendes ersetzt. Von den in Fig. 3 und 4 abgebildeten Maschinen, gebe ich der letzteren den Vorzug, weil sie einfacher ist und die Oeffnung *c* sich nie oxydirt. Sie schmilzt auch nicht zu, wenn sie weit genug ist, und man durch Feilen so viel Glas von der Spitze abgenommen hat, daß die Masse desselben an der Mündung nicht zu klein ist.

Der Vorzug dieses neuen Platinfeuerzeugs vor dem Döbereiner'schen und anderen Zündmaschinen besteht darin, daß es

- 1) viel wohlfeiler ist, indem der messingene Hahn wegfällt;
- 2) viel dauerhafter ist, indem sich das Ventil nicht abnutzt, wohl aber der Hahn;
- 3) viel sicherer ist, weil das Wasserstoffgas hermetisch abgeschlossen ist, während der beste Hahn immer einiges Gas durchläßt.

- 4) aus derselben Ursache viel weniger Zink und Schwefelsäure erfordert, also seltner nachgefüllt werden muß;
- 5) ohne künstliche Vorrichtung niemals offen bleiben kann und daher ganz gefahrlos ist, und
- 6) dem in den Laboratorium und anderwärts entstehenden Rost nicht ausgesetzt ist, weil sich kein Metall daran befindet.

Die Form dieser Maschinen kann leicht zu jeder Art von Eleganz gebracht werden. Sie sind aber, bei dem wohlfeilen Preise, die sichersten und gefahrlosesten Feuerzeuge, und werden darum nach dem Urtheil Derer, welche einige ohne Kunst von mir verfertigte Apparate dieser Art sahen, ganz allgemein verbreitet werden. Für die Dauerhaftigkeit bürgen die von mir seit länger als einem Jahre angestellten Versuche. Die Anwendung des oben beschriebenen Ventils auf Gasometer ergibt sich aus Fig. 6 von selbst; indem man den Glasgefäßen nur größere Dimensionen giebt. Eben so ist leicht einzusehen, daß wenn in Fig. 7 der Raum *a* von *b* durch eine Scheidewand getrennt und der Boden *mn* einen Zoll hoch mit Aetzkalklauge bedeckt ist, das Wasserstoffgas aus *b* nicht nach *a* gelangen kann, ohne durch die Aetzkalklauge gegangen zu seyn. Indem es dadurch chemisch rein wird, läßt es sich durch das Ventil und durch die gekrümmte Röhre *dc* leicht in das Eudiometer bringen. Andere Anwendungen dieses Ventils behalte ich mir vor in der Folge mitzutheilen.

Mannheim, im October 1838.

XI. Ueber die Ausdehnung des flüssigen Schwefels; von Hrn. Despretz.

(Compt. rend. T. VII p. 589.)

Schon seit ziemlich langer Zeit ist es in der Physik angenommen, daß der Ausdehnungscoëfficient der Gase und Dämpfe constant ist, die der flüssigen und starren Körper aber mit der Wärme wächst, oder anders gesagt, daß die Ausdehnung der Gase und Dämpfe durch eine gerade Linie, die der flüssigen und starren Körper aber durch eine, ihre Convexität gegen die Axe der Temperatur wendende Curve ausgedrückt wird.

Es hat mir von hohem Interesse geschienen, zu untersuchen, ob gewisse Körper, die sich gegen die Wärmewirkungen anomal verhalten, in ihrer Ausdehnung Punkte darbieten, analog denen, welche die Mathematiker besondere nennen. Ich begann mit dem Schwefel, der bekanntlich die Eigenschaft besitzt sich zu färben und zu verdicken, wenn er über seinem Schmelzpunkt allmählig stärker erhitzt wird. Zu dem Ende construirte ich analoge Apparate wie die, welche zu Messung der scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeiten angewandt werden, und dabei fand ich, daß der Coëfficient der wahren Ausdehnung dieses Körpers mit der Temperatur abnimmt. Hier die Zahlen:

| | | |
|---------------------|--------------|-----------|
| Von 110 bis 130° C. | Coëfficient: | 0,000622 |
| - 110 - 150 - | - | 0,000582 |
| - 110 - 200 - | - | 0,000454 |
| - 110 - 250 - | - | 0,000428. |

Mithin würde diese Ausdehnung neuer Art durch eine Curve ausgedrückt, welche ihre Concavität gegen die Axe der Temperatur kehrt. — Diese Beobachtung ist vielleicht nicht ohne Beziehung zu der von Herrn Dumas gefundenen Nichtübereinstimmung zwischen der wirklichen Dichte des Schwefels und der aus dem Atomgewicht berechneten.

XII. Kann die plötzliche Abkühlung eines Theils einer metallischen Masse eine plötzliche Erwärmung anderer Theile derselben zur Folge haben?

von Prof. H. Schröder in Solothurn.

(Ein in der physikalischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher in Freyburg gehaltener Vortrag.)

Es ist bekanntlich eine bei den Metallarbeitern ziemlich allgemein verbreitete Ansicht, daß eine an einem Ende einem Schmiedefeuer ausgesetzte Metallstange, die man am andern Ende in der Hand hält, dann, wenn man sie aus dem Feuer zieht oder ablöscht, schnell an dem in der Hand gehaltenen Ende eine höhere Temperatur annehme, und daß die Ursache dieser plötzlichen Erwärmung an dem in der Hand gehaltenen Ende eben in der plötzlichen Abkühlung des anderen Endes zu suchen sey.

Fischer von Breslau, der in dieser Hinsicht einige Versuche angestellt hat, glaubte die Thatsache bestätigt zu finden, und die Ursache in einem, durch die Temperatur selbst veränderten Leitungsvermögen der Metalle suchen zu müssen ¹⁾).

Professor Mousson von Zürich theilte der physikalischen Section der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Neuenburg im vorigen Jahre ebenfalls einige Versuche mit, durch welche er die Thatsache selbst bestätigt zu haben glaubte; suchte jedoch dieselbe nicht durch ein verändertes Leitungsvermögen der Metalle, sondern durch eine in Folge der plötzlichen Abkühlung hervorgebrachte Molecularcompression, die ihrerseits selbst

1) Annalen, Bd. XIX S. 507.

wieder die Quelle einer Temperaturerhöhung seyn müsse, zu erklären ¹⁾).

Da mir die Versuche der beiden genannten Physiker nicht entscheidend schienen in Betreff einer so interessanten Thatsache, als diese wäre, wenn wirklich durch plötzliche Abkühlung eines Theils einer metallischen Masse eine schnelle Temperaturerhöhung anderer Theile derselben hervorgebracht werden könnte, so nahm ich mir vor, eine Reihe von Versuchen anzustellen, wodurch die Thatsache selbst entweder aufser allen Zweifel gesetzt, oder wodurch bewiesen würde, dafs sie nicht existirt, und dafs eine irrthümliche Auffassung anderer Phänomene zur Annahme derselben Veranlassung gegeben habe. Das Mittel, auf directem Wege hierüber in's Reine zu kommen, fand ich im Thermomagnetismus. Und da ich glaube, dafs durch die nachfolgend mitzutheilenden Versuche dieser Gegenstand wirklich zur Entscheidung gebracht ist, so halte ich sie für werth, veröffentlicht zu werden.

Ich verfertigte mir einen sehr empfindlichen Thermogalvanometer, nach der Construction, die Fechner als die geeignetste angegeben hat. Derselbe besteht aus einem breiten Kupferstreifen von einer einzigen Umwindung um ein möglichst astatiches System zweier Magnetnadeln, welches über einem, in ganze Grade eingetheilten Kreise beweglich ist. Ein einfaches Wismuth-Antimon-Element in die mit den Enden des Kupferstreifens verbundenen Quecksilbergefäße getaucht, reichte bei blofser Anbringung der Handwärme an die Löthstelle hin, wenn das Instrument sorgfältig aufgestellt war, eine constante Ablenkung von 80° bis 85° hervorzubringen. Ich löthete nun auf die Löthstelle des Wismuth-Antimon-Bogens selbst das Eine Ende eines anderen Metalls, so dafs dessen freies Ende einer Wärmequelle ausgesetzt

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 410.

werden konnte, die keinen directen Einfluß auf die Löthstelle des Wismuth-Antimon-Bogens auszuüben vermochte und wartete den Zeitpunkt ab, bis zu welchem die Temperatur des erhitzten Metalls durch dessen ganze Ausdehnung constant geworden war, d. h. bis zu welchem die Nadel eine constante Ablenkung angenommen hatte, hielt das Auge fest auf die Nadel gerichtet und liefs durch einen Gehülfsen plötzlich die Wärmequelle entfernen, und das erhitzte Metallende schnell abkühlen. Wenn nun diese plötzliche Abkühlung des erhitzten Endes auf irgend eine Weise eine Temperaturerhöhung am andern Ende zur Folge hätte, so müßte sich diese nothwendig der Löthstelle mittheilen, und die Nadel müßte, ehe sie in Folge der beginnenden Abkühlung zurückweicht, vorher noch eine Bewegung im Sinne der Erwärmung machen.

Aber wie ich auch die Umstände des Versuchs abändern mochte, nie habe ich etwas Aehnliches beobachtet können; sondern die Nadel blieb immer eine Zeit lang unverändert stehen, bis dafs die Wirkung der Abkühlung sich auf gewöhnliche Weise bis zur Löthstelle fortpflanzen konnte, und zeigte dann unmittelbar die beginnende Abkühlung an. Die Zeit, welche verging, ehe die Wirkung der Abkühlung bis zur Löthstelle fortschreiten konnte, schien mir jedoch in den meisten Fällen etwas länger, als die Zeit, welche zwischen dem Anfang der Erhitzung des freien Metallendes und der ersten Bewegung der Nadel im Sinne einer Erwärmung der Löthstelle verstrich, ohne Zweifel weil die Temperaturdifferenz zwischen dem erhitzten Metallende und dem Abkühlungsmittel in den meisten Fällen bald viel kleiner war, als die Temperaturdifferenz zwischen dem Metallende und der Wärmequelle. Da ich jedoch hierüber keine Messungen angestellt habe, so behalte ich mir in Betreff der Ursache dieser Erscheinung noch besondere

Versuche vor, ehe ich ein definitives Urtheil darüber fällen will ¹⁾).

Ich habe diese Versuche unter sehr abgeänderten Umständen angestellt, mit Streifen, Drähten und Klötzen von Eisen, Kupfer, Zink und Messing von den verschiedensten Dimensionen, von der Länge von zwei Füssen bis zu der von einem halben Zoll, bei Anwendung niedriger und hoher Temperaturen, die ich am zweckmäßigsten mit einer Aeolipile hervorbringen konnte; indem ich als Abkühlungsmittel entweder die Luft, oder Wasser, oder Quecksilber anwandte, als thermogalvanisches Element, was immer für zwei Metalle: aber nie hat sich in Folge der Abkühlung des erhitzten Endes ein weiteres Vorrücken der Nadel gezeigt.

Da diese Versuche alle ein negatives Resultat gegeben haben, so halte ich für unnöthig sie specieller zu beschreiben; ziehe jedoch aus denselben entschieden die Folgerung, dafs die mehrfach besprochene Thatsache *nicht* existirt. Wie sich versteht, gab bei allen erwähnten Versuchen eine plötzliche Erhitzung des freien Metallendes auch niemals eine der Erwärmung vorhergehende Abkühlung der Löthstelle zu erkennen.

Ich war nun überzeugt, dafs die Phänomene, welche Hr. Prof. Mousson beobachtet hat, eine andere Auffassung und Erklärung fordern, als die, welche er von denselben gegeben hat.

Die Annahme desselben, dafs die durch plötzliche Abkühlung hervorgebrachte Molecularcontraction auf entfernte Theile einer Metallmasse die Wirkung einer Pressung auszuüben vermöge, ohne dafs eine besondere *Gestalt* die Bedingung zu dieser Pressung seyn müsse, schien mir von Anfang unstatthaft. Allein ich glaubte doch, dafs

1) Auch dürfte der Umstand hierbei mitwirken, dafs die Nadel in jeder Stellung constanter Ablenkung viel weniger empfindlich für eine *kleine* Temperaturveränderung ist, als im Anfange des Versuchs, wobei ihre Stellung die günstigste, nämlich auf 0° ist.

eine solche momentane Pressung auf die *inneren* Theile einer Metallmasse, deren äußere Theile plötzlich abgekühlt werden, stattfinden müsse, und zu Entwicklung specifischer Wärme momentan Veranlassung werden könne. Ich hoffte dies thatsächlich nachweisen zu können, wenn ich die innere Fläche einer ausgehöhlten Metallmasse, die dann erhitzt und hierauf plötzlich von Außen abgekühlt wird, zur Löthstelle eines thermogalvanischen Elementes machte. Ich liefs daher in einen eisernen Cylinder von einem halben Zoll Durchmesser und ungefähr gleicher Höhe seitlich einen Eisendraht einschrauben, und die Masse von oben bis etwa in die Mitte ihrer Höhe cylindrisch aushöhlen, so dafs die Weite der Höhlung etwa drei Linien betrug. Auf die innere Grundfläche dieser Höhlung, also etwa in der Mitte der Masse, löthete ich nun einen zwei Linien dicken Kupferdraht, so dafs er das Eisen ausserdem nirgends berührte. Ich setzte die Enden des Eisen- und Kupferdrahtes mit den Quecksilbergefäfsen des Galvanometers in Verbindung und erhitzte mit der Weingeistlampe den eisernen Klotz. Wenn hier die äußeren Theile plötzlich sehr schnell abgekühlt werden, so müssen die inneren, so schien es mir, momentan eine Pressung erleiden, durch welche specifische Wärme an der Löthstelle entwickelt wird. Um die Umstände möglichst günstig einzurichten, beobachtete ich zuerst die successiven Stellungen der Nadel bei fort-dauernder Erhitzung des Elementes, und fand, dafs sie nur bis auf 72° Ablenkung kam, dann eine kurze Zeit unveränderlich stehen blieb, hierauf aber bei stets fortschreitender Erhitzung nicht nur mit beschleunigter Geschwindigkeit wieder auf 0° zurückkam, sondern nach und nach sogar eine entgegengesetzte Ablenkung von etwa 65° erreichte. Es hatte sich also das elektromotorische Verhältnifs des Eisens zum Kupfer, sofern es von der Temperaturdifferenz der Löthstellen bedingt ist, während der zunehmenden Erhitzung umgekehrt. Ich benutzte

diesen Umstand, indem es mir nun leicht war, die Wein-
 geistlampe in eine solche Entfernung von dem eisernen
 Klotz zu bringen, daß die Nadel, nachdem sie vorher
 eine positive Ablenkung von 72° erreicht hatte, unter
 fortdauernder Erhitzung wieder zurückkehrte, und nahe
 bei 0° constant stehen blieb. In der That befand sich
 dieselbe nun in einer Stellung, bei welcher das Instru-
 ment seine volle Empfindlichkeit hatte, und die kleinste
 momentane Annäherung der Flamme war hinreichend, um
 eine, nach etwa 12 Secunden erfolgende, stoßartige Be-
 wegung der Nadel auf die negative Seite über den Null-
 punkt hinaus hervorzubringen, so daß sie erst nach meh-
 reren Schwingungen wieder zu einer constanten Stellung
 kam. Die Temperatur der äußeren Theile des Eisens
 war die der anfangenden Dunkelrothglühhitze. Ich hielt
 das Auge nun unverwandt auf die Nadel, und liefs durch
 einen Gehülften die Eisenmasse plötzlich bis zu zwei Drit-
 tel ihrer Höhe von unten in Quecksilber ablöschen. Al-
 lein die Nadel blieb unverrückt, und zeigte erst nach
 einigen Secunden unmittelbar eine schnelle Abkühlung
 an, indem sie sich dem Maximum der positiven Ablen-
 kung von 72° allmählig näherte, dort einen Augenblick
 anhielt und dann wieder zurückkehrte. Es war also auch
 unter diesen, für die Wahrnehmung einer durch Abküh-
 lung hervorgebrachten Molecularcompression und dadurch
 momentaner Entwicklung specifischer Wärme der inne-
 ren Massentheile, so günstigen Umständen, bei einem
 so empfindlichen Instrumente, *nichts* davon wahrzuneh-
 men. Allerdings wider meine Erwartung.

Wenn ich auch hieraus nicht schliessen will, daß
 die Entwicklung specifischer Wärme unter diesen Um-
 ständen überhaupt nicht stattfindet, so ergiebt sich doch
 wenigstens, daß sie sehr unbedeutend ist, und unter den
 günstigsten Umständen nicht einmal bemerkt wird; daß
 sie also der Grund so auffallender Erscheinungen, wie

sie Hr. Prof. Mousson beobachtet hat, unmöglich seyn könne.

Nachdem ich mich auf diese Weise durch directe Versuche überzeugt hatte, daß eine merkliche Erwärmung irgend welcher Massentheile eines metallischen Körpers durch plötzliche Abkühlung anderer Theile, und umgekehrt, unter allen Umständen nicht stattfindet, mußte ich mir nun noch zur Aufgabe machen, die richtige Erklärung der Phänomene zu geben, welche zu der entgegengesetzten Annahme Anlaß gegeben haben.

Hr. Prof. Mousson höhlt das eine Ende einer eisernen Stange cylindrisch aus, deckte das so gebildete Reservoir mit einer Platte vom nämlichen Metall zu, die eine sehr kleine Oeffnung hatte, füllte dasselbe mit Quecksilber, und bildete auf diese Weise eine Art Gewichtsthermometer; wie er sich ausdrückt, welches aus der Menge Quecksilbers, die herausgetrieben wird, einen Schluß auf die Temperaturerhöhung zu machen erlaubt. »Der Versuch gelang auf diese Weise, sagt Hr. Prof. Mousson, selbst nachdem die Stange in Folge längerer Einwirkung einer constanten Wärmequelle einen Zustand bleibender Temperatur angenommen hatte.« Das heist, wenn das erwärmte Ende plötzlich abgekühlt wurde, wurde an dem andern Ende eine neue Quantität Quecksilber ausgetrieben. Hr. Prof. Mousson giebt die Dimensionen der Stange, mit der er diesen Versuch aufgestellt hat, nicht an. Allein ich glaube, daß der Versuch nur dann gelingen kann, wenn 1) die Temperatur des mit dem Quecksilberreservoir versehenen Endes der Stange selbst sehr hoch wird, und 2) wenn die Wände dieses Reservoirs dünn sind. So wie man die Stange dann aus dem Feuer zieht, kühlen sich schnell die dünnen Wände des Reservoirs in der Luft ab, und bieten dem in seiner ganzen Masse nicht eben so schnell abgekühlten Quecksilber nicht mehr einen hinreichenden Raum dar,

so daß dasselbe zum Theil herausgepresst werden muß. Ich habe zum Ueberflus noch einen anderartigen Versuch gemacht, um mich zu überzeugen, daß eine Erwärmung hiebei nicht im Spiele ist. Ich nahm eine prismatische eiserne Stange von $1\frac{1}{2}$ Fufs Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Dicke, höhlt sie an einem Ende halbkugelförmig aus, und deckte die Oeffnung durch eine eiserne Platte zu, welche durch einen feinen Kork ein empfindliches Luftthermometer so trug, daß dasselbe in der Höhlung schwebte; und daß eine feine Communication des inneren Raumes derselben mit der äusseren Luft blieb, damit zwar wohl eine Erwärmung der Luft im Thermometer, aber nicht eine Pressung auf die Glaswände desselben, wenn der Raum enger würde, stattfinden könne. Wenn ich auf diese Weise das Maximum der Temperatur abwartete, die das Luftthermometer annahm, während das andere Ende, 8 Zoll lang, dem Feuer einer Esse ausgesetzt war, und dann die Stange plötzlich aus dem Feuer zog, und mit Wasser ablöschte, so war nun keine Spur von einem Steigen des Luftthermometers wahrzunehmen, wohl aber mußte mehr als eine Minute vergehen, ehe es merklich zu sinken anfang. — Ich glaube, daß hiedurch die Folgerung direct widerlegt ist, die Hr. Prof. Mousson aus seiner Beobachtung gezogen hat. Derselbe glaubte die Erscheinung noch auffallender hervorbringen zu können, wenn er eine noch leichter ausdehnbare Substanz als das Quecksilber in Anwendung brächte. Er nahm daher »eine hohle eiserne Kugel von 5 Centim. Durchmesser auf Einen Centim. Dicke. Sie wurde durch eine sehr genau adjustirte Platte mit sehr kleiner Oeffnung geschlossen, und blieb also mit Luft gefüllt, die eine freie Communication nach Aussen hatte. Nachdem sie so lange über eine Weingeistlampe gehalten wurde, bis sie eine permanente Temperatur hatte, wurde sie schnell in kaltes Wasser getaucht. Sogleich wurden heftig einige Gasblasen aus-

getrieben, und erst nachher fing die Flüssigkeit an, in's Innere der Kugel zu dringen.“

Hier ist offenbar blofs die plötzliche Verkleinerung des Raums die Ursache der Erscheinung, und ich habe mich überzeugt, dafs man dieselbe in sehr auffallendem Grade an jedem empfindlichen Thermometer beobachten kann. Wenn ich mein in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, zu Höhenmessungen durch Beobachtung der Siedhitze bestimmt, in etwa 70° bis 75° heifses Wasser tauche und dann rasch herausziehe, so steigt dasselbe im Augenblicke des Herausziehens sprungweise um 2 bis 3 Zehntelgrade, die an der Röhre desselben eine Länge von mehr als 3 Linien einnehmen, und fängt dann erst an schnell zu sinken. Mit der bekannten Erklärung dieser Erscheinung fällt somit diejenige der Versuche des Hrn. Prof. Mousson ganz zusammen; und es ergibt sich zugleich aus den bisherigen Versuchen, dafs der innere Raum eines hohlen Körpers von Metall, Glas etc. durch plötzliche Abkühlung der Aussenwand desselben augenblicklich verengert wird, ohne dafs dadurch auf die inneren, noch erwärmten Theile der Wand selbst eine solche Pressung ausgeübt wurde, dafs dadurch eine merkliche Quantität specifischer Wärme frei werden könnte.

Es ist nun auch zugleich klar, dafs die Ansicht der Metallarbeiter von der plötzlichen Temperaturerhöhung des in der Hand gehaltenen Endes einer Stange, wenn das andere, aus dem Feuer genommen oder abgelöscht wird, auf einer Täuschung beruht. Erstlich warten sie das Maximum der Temperatur an dem Ende, das sie in der Hand haben, in der Regel nicht ab, und es mufs eine Temperaturerhöhung also nothwendig auch dann noch erfolgen, wenn sie die Stange aus dem Feuer ziehen. Auch machen sie die Beobachtung in der Regel nur bei Stangen, welche solche Dimensionen haben, dafs sie bald an dem gehaltenen Ende, was man nennt, handwarm werden, oder eine Temperatur von 40° bis 50° errei-

chen, die die Arbeiter gerade noch auszuhalten vermögen. Wenn sie das merken ziehen sie die Stange heraus, und müssen sich nachher natürlich verbrennen, wenn die Temperatur noch etwas steigt. Dafs sie aber meinen es gehe schneller, wenn sie die Stange aus dem Feuer ziehen, als wenn sie dieselbe darin lassen, scheint mir darin seinen Grund zu haben, dafs sie dieselbe beim Herausnehmen fester anfassen müssen, als wenn die Stange mit Einem Ende auf der Esse aufliegt.

Ich habe nun noch die Behauptung Fischer's einer näheren Prüfung zu unterwerfen, wonach die Metalle die Wärme viel schneller fortleiten sollen, wenn das direct erhitze Ende aus der Flamme genommen oder abgelöscht wird, so lange die Temperatur des Metalls noch nicht eine permanente geworden, als wenn man dasselbe in der Flamme läfst. Fischer nahm einen Platin- oder Silber-Löffel, und erhitze über einer Flamme das eine Ende so lange, bis der in der Hand gehaltene Stiel eben warm zu werden anfangt, und gofs dann Wasser in den Löffel. »Die Hitze theilte sich schnell mit, so dafs der Löffel nicht mehr gehalten werden konnte.« »Dabei verdient noch besonders bemerkt zu werden,« sagt Fischer, »dafs diese Fortpflanzung der Wärme nur dann durch das Wasser beschleunigt wird, wenn die Hitze des Löffels nicht den Grad erreicht hat, bei welcher das Wasser nicht eigentlich verdunstet, sondern das Leidenfrost'sche Phänomen eintritt.«

Diese Beschreibung der Beobachtung Fischer's macht mich sehr geneigt, seine Täuschung auf ganz gleiche Stufe mit der zu stellen, welcher sich die Handwerker hingeben. Wenn er in den Löffel Wasser giefst, so mufs er ihn fester halten, und deshalb schneller die Hitze desselben unerträglich finden. Dafs bei sehr hoher Temperatur, bei welcher das Leidenfrost'sche Phänomen eintritt, das nicht empfunden wird, ist auch begreiflich; denn wenn ein silberner Löffel bis zu solcher

cher Temperatur erhitzt werden soll, während man ihn doch am Stiel noch mit der Hand soll halten können, so muß es ein großer Löffel seyn, der also das nöthige Gewicht schon haben wird, damit die Haut gehörig angedrückt ist, wenn man ihn am Ende des Stiels hält.

Obgleich Fischer's Ansichten hiernach wenig Berücksichtigung zu verdienen scheinen, so habe ich mich doch auch in Betreff dieser Versuche durch mein Galvanometer überzeugt, daß die Schlüsse, die Fischer aus seinem Gefühle gezogen hat, unstatthaft sind; wenigstens für Eisen.

Ich löthete einen Bogen von Eisen- und Kupferdraht von etwa $1\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser zusammen, und an die Löthstelle noch einmal einen Eisendraht von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Ich erhitze nun das freie Ende des letzteren, während die Enden des Bogens durch den Galvanometer zur Kette geschlossen waren, durch die Flamme einer Aeolipile etwa einem halben Zoll weit. Der Draht war so weit glühend geworden, während die Nadel auf eine Ablenkung von 30° gekommen war. Ich zählte nun, während das Drahtende fortwährend in der Flamme blieb, die Zeiten, welche verflossen, bis daß die Nadel successiv die Ablenkungen von 50° , 60° und 65° erreicht hatte, und fand nach der Reihe die Zeiten von 19, 28,5 und 23 Secunden. Als die Aeolipile weggenommen war, kam sie noch auf das Maximum der Ablenkung von 72° . Hierauf wiederholte ich unter ganz gleichen Umständen den Versuch, ließ den Draht glühend werden, bis die Nadel eine Ablenkung von 30° hatte, ließ in diesem Momente durch den Gehülfen die Flamme wegziehen und zählte die Zeiten, welche die Nadel nun brauchte, um bis auf eine Ablenkung von 50° und 60° zu kommen. Sie waren 19,5 und 29 Secunden. Also nahe dieselben, und jedenfalls nicht kürzere Zeiten. Für Eisen gilt also die Behauptung Fischer's, die in sich ohnehin keine Wahrscheinlichkeit hat, ge-

wifs nicht. Sollte eine Wiederholung dieser Versuche mit Silber und Platin nöthig scheinen, wie mir in Freiburg bemerkt wurde, so werde ich sie nachholen. ¹⁾

XIII. Ueber das Schilfglaserz; von J. Fr. L. Hausmann und Fr. Wöhler. ²⁾

I. Mineralogische Bemerkungen, von Hausmann.

Das Schilfglaserz gehört zu den seltensten Erzeugnissen der reichen Gänge des Sächsischen Erzgebirges. Auch soll es zu Kapnick in Siebenbürgen vorgekommen seyn. Es ist schon seit langer Zeit bekannt, aber eine chemische Analyse desselben mangelte bisher gänzlich. Das Material zu den nachfolgenden Untersuchungen lieferten hauptsächlich zwei Stücke in meiner Sammlung. Auf dem einen derselben befinden sich mehrere, bis zu $\frac{1}{2}$ Par. Zoll grofse, aber nicht vollkommen ausgebildete Krystalle jenes Erzes, in Verbindung mit Bleiglanz, Schwefelkies, Manganspath, Kalkspath, Bergkrystall; das andere Stück,

1) Obwohl die Resultate der vorstehenden Untersuchung sicher keiner Bestätigung mehr bedürfen, so glaube ich doch bemerken zu müssen, daß Hr. Crahay, Prof. am Athenaeo in Maestricht, wie ich neulich beim Durchblättern der *Correspondance mathématique et physique* (T. VI p. 324) gefunden, bereits i. J. 1830 zu ganz gleichen Schlüssen über den betreffenden Gegenstand gelangt ist. Auch er konnte an dem Thermometer, das in eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung an einem Ende einer Eisenstange getaucht war, wenn das andere Ende zuvor erhitzt und dann rasch abgekühlt wurde, kein Steigen, sondern nur ein Sinken beobachten. Dasselbe bezeugt überdiß am genannten Ort Hr. Quetelet, der die nunmehr hinlänglich widerlegte Behauptung auf der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg i. J. 1829 kennen gelernt hatte. P.

2) Der Königl. Societät der Wissenschaften zu Göttingen unter dem 8. September 1838 vorgelegt. S. Götting. gel. Anzeigen, Jahrg. 1838, 152. Stück.

welches aus dem Nachlasse des Hofr. Stromeyer stammt, und diesem von dem Herrn Berghauptmann Freiesleben mitgetheilt worden war, enthält das Schilfglaserz theils derb, theils in kleinen, grösstentheils unvollkommenen Krystallen, mit Rothgiltigerz, Schwefelkies, Bergkrystall. Ein Paar Krystalle des ersten Stückes dienten zur Untersuchung der Structur, zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, und zur chemischen Analyse. Von dem zweiten Stücke wurde ein Theil ebenfalls zur chemischen Analyse verwandt; und ein kleiner von denselben abgelöster Krystall, mit ausgezeichnet glatten und glänzenden Flächen, zur Messung der Winkel benutzt.

Ob das in Cronstedt's Mineralogie ¹⁾ als *Argentum Antimonio sulphurato mineralisatum* aufgeführte Mineral von Bräunsdorf in Sachsen jenes Erz war, läßt sich wohl nicht mit völliger Gewissheit ausmachen; doch ist es nicht ganz unwahrscheinlich. Die von Romé de l'Isle ²⁾ gegebene Beschreibung des mit dem Namen *mine d'argent grise antimoniale* bezeichneten Erzes, wobei Cronstedt citirt worden, paßt so gut auf das Schilfglaserz, daß es nicht zweifelhaft zu seyn scheint, daß jener genaue Forscher dieß Mineral vor sich hatte. Herr Berghauptmann Freiesleben hat zuerst eine vollständige äufsere Beschreibung von diesem Erze, und genauere Nachrichten über sein Vorkommen mitgetheilt ³⁾. Auch ist von ihm der auf die schilffartige Reifung der Krystalle sich beziehende Name »*Schilfglaserz*« demselben beigelegt worden. Ueber die Structur und die Winkel an den Krystallen dieses Minerals hat William Phillips in seiner Mineralogie die erste genauere Kunde ertheilt ⁴⁾.

1) *Försök til Mineralogie*. 1758. p. 157.

2) *Cristallographic*. 2. Ed. T. III. p. 54.

3) S. dessen Beiträge zur mineral. Kenntn. von Sachsen. 2. Lief. p. 97 u. f.

4) *An elementary Introduction to the Knowledge of Mineralogy*. 3. Ed. p. 290.

Auch in der Charakteristik des Mineralsystems von Herrn Prof. Breithaupt ¹⁾ finden sich einige von dem Herrn von Weissenbach herrührende Winkelangaben. Diese von jenen Messungen etwas abweichenden Bestimmungen gründeten sich indessen nur auf Messungen mit dem Anlege-Goniometer. Phillips bestimmte dagegen die Seitenkanten-Winkel des von ihm als Grundform angenommenen, geschoben vierseitigen Prisma, mit dem Reflexions-Goniometer, wobei von ihm aber ein Spaltungsstück angewandt wurde. Die übrigen Neigungen der von ihm beobachteten Flächen scheinen mit dem Anlege-Goniometer gemessen zu seyn, und entfernen sich offenbar von der Wahrheit mehr und weniger, indem bei dem Versuche, sie durch Rechnung von einer Grundform abzuleiten, sich bedeutende Unterschiede ergeben haben, und bei einer Fläche die Angaben der Winkel sogar von der Art sind, daß sie gar nicht mit einander bestehen können. In der Beschreibung der Heuland'schen Mineraliensammlung ²⁾ hat Lévy verschiedene Krystallisationen des Schilfglaserzes aufgeführt. Er nimmt mit Phillips als Grundform ein gerades, geschoben vierseitiges Prisma von 100° und 80° an, bei welchem das Verhältniß einer Seite der Basis zur Höhe ungefähr $= 20 : 7$. Die Neigungen der secundären Flächen sind nicht angegeben. Aus diesen Gründen war eine genauere Bestimmung der Krystallformen des Schilfglaserzes wünschenswerth.

Die Art der Symmetrie in den Combinationen der Flächen zeigt, daß das Krystallisationensystem des Schilfglaserzes ein *trimetrisches* und als Grundform ein *Rhom-*

1) Dritte Aufl. S. 267.

2) *Description d'une Collection de Minéraux formée par M. Henri Heuland, par A. Lévy. 1837. T. II. p. 367. Pl. L* Fig. 2—5.* Diefes Werk konnte bei dem, was ich im 152sten Stücke der Göttingischen gel. Anzeigen von 1838 über das Krystallisationensystem des Schilfglaserzes mitgetheilt habe, noch nicht benutzt werden, daher eine neue Bearbeitung dadurch veranlaßt worden.

benoctaëder anzunehmen ist, dessen Flächen aber von mir bis jetzt nicht beobachtet worden. Das System hat im allgemeinen Habitus Aehnlichkeit mit dem des Graubraunsteins oder Manganits, und ist besonders reich an Flächen der horizontalen Zone und der zweiten verticalen Diagonalzone. Die ersteren, welche in der Richtung der Hauptaxe mehr oder weniger verlängert zu seyn pflegen, kommen entweder allein mit den horizontalen Flächen (*A*), oder in Verbindung mit Flächen der zweiten verticalen Diagonalzone, seltener mit Flächen der ersten verticalen Diagonalzone oder anderer Zonen vor.

Die Krystallisation, welche zur Fundamental-Bestimmung diente, indem die Neigungen ihrer Flächen mit dem Reflexions-Goniometer gemessen werden konnten, ist ein geschoben vierseitiges Prisma, dessen Seitenflächen mit *n* bezeichnet werden mögen, an den scharfen Seitenkanten durch Flächen *B* abgestumpft, und an den Enden durch gegen letztere gesetzte Flächen *o* zugeschärft (Fig. 10 Taf. I). Es konnte sowohl die Neigung von *n*, als auch die von *o* gegen *B* gemessen und die Messung dadurch controlirt werden, daß sich die Neigungen der zu beiden Seiten einer Fläche *B* liegenden Flächen *n* und *o* bestimmen ließen. Auf diese Weise ergab sich die Neigung von *n* gegen *B* zu $135^{\circ} 30'$, daher die gegenseitige Neigung der Flächen $n = 91^{\circ}$ und 89° ; und die Neigung von *o* gegen *B* zu 146° , daher die Größe der durch die Flächen *o* gebildeten Zuschärfungskante $= 68^{\circ}$. Werden nun die von Phillips mit *M* bezeichneten Flächen, denen Blätterdurchgänge parallel sind, als diejenigen angenommen, deren Neigung dem Verhältnisse unter den Horizontalaxen der Grundform (Fig. 8 Taf. I) $= CB' : CB$ entspricht, und die Flächen *n* darauf bezogen, so kommt diesen das Zeichen $BB' \frac{2}{3}$ zu, und die gegenseitige Neigung der Flächen *M*(*E*) ergibt sich zu $99^{\circ} 48'$ und $80^{\circ} 12'$, welches von der Bestimmung durch Phillips nur um $0^{\circ} 12'$ abweicht. Unter den von Lévy aufge-

fürten Krystallisationen befindet sich eine mit Flächen eines Rhombenoctaëders (4. Var. Fig. 5), die, wenn sie in der Combination mit den Flächen $M(E)$ sich finden sollten, gegen diese gesetzt seyn würden. Werden nun jene von Lévy mit $b\frac{1}{2}$ bezeichneten Flächen als die *primären* angenommen, so sind die Flächen, welche bei ihm das Zeichen e' führen, dieselben, welche Phillips mit c' bezeichnet hat $= D$, oder die Gränzflächen, welche dem Axenverhältnisse $CB : CA$ (Fig. 8 Taf. I) entsprechen, und die kleineren Seitenkanten der Grundform abstumpfen. Die gegenseitige Neigung dieser Flächen wird von Phillips zu $130^\circ 8'$, von Breithaupt zu 130° angegeben. Legt man die vorhin angegebene Neigung der Fläche o zur Bestimmung der Neigung der Fläche D zum Grunde, so kommt man jenen Winkelangaben durch die Annahme am nächsten, daß die Fläche $o = BA\frac{5}{16}$, indem dann die gegenseitige Neigung der Flächen $D = 130^\circ 18'$. Durch die Bestimmung dieses und des Neigungswinkels der Flächen E wird die Berechnung der Kantenwinkel des primären Rhombenoctaëders (Fig. 8 Taf. I) möglich, welche $= 135^\circ 48'$ (D'), $126^\circ 58'$ (D), $71^\circ 26'$ (E).

Die horizontalen Flächen (A), welche weder von Phillips, noch von Lévy angeführt sind, habe ich an einer Krystallisation, welche mein Sohn zu Clausthal besitzt, beobachtet (Fig. 9 Taf. I).

Von der horizontalen Zone sind mir außer den Gränzflächen B' , B , E , und den Flächen $BB'\frac{7}{6}$, nur noch die Flächen $B'B2$, mit der gegenseitigen Neigung von $134^\circ 20'$ und $45^\circ 40'$ und der Neigung gegen die Flächen B von $212^\circ 50'$, an einem Krystall in der Sammlung meines Sohnes, vorgekommen. Der Versuch, einige andere von Phillips und Breithaupt angeführte Flächen derselben Zone von dem Neigungsverhältnisse der Flächen E , oder dem Verhältnisse unter den Horizontalaxen abzuleiten, hat Folgendes ergeben:

| Den von Phillips angegebenen Flächen mit | | kommen am nächsten Flächen mit | |
|---|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| dem Zeichen | der gegenseitigen Neigung von | dem Zeichen | der gegenseitigen Nei- gung von |
| g' | 119° 40' u. 60° 20' | $B'B \frac{3}{2}$ | 121° 22' u. 58° 38' |
| g^2 | 139 u. 41 | $B'B \frac{7}{3}$ | 140 18 u. 39 42 |
| g^3 | 167 u. 13 | $B'B 7$ | 166 16 u. 13 44 |

Der von Breithaupt angegebenen Fläche mit der Neigung von 113° und 67° kommt am nächsten die Fläche mit dem Zeichen $B'B \frac{5}{4}$ und der Neigung von 112° 4' und 67° 56'. Lévy hat zwei Arten secundärer Flächen der horizontalen Zone angegeben, welchen nach meiner Methode die Zeichen $BB'2$ und $BB'3$ zukommen, jene (g^3) mit Neigungen von 61° 24' und 118° 36'; diese (g^2) mit Neigungen von 43° 12' und 136° 48'.

Von der zweiten verticalen Diagonalzone habe ich außer den bereits angeführten Flächen D und $BA \frac{5}{16}$, noch die Fläche $BA \frac{1}{3}$ beobachtet, dieselbe, welche bei Lévy das Zeichen c^1 führt; deren gegenseitige Neigung = 71° 30' und 108° 30', und deren Neigung gegen B = 144° 15'. Bei dem Versuche, zwei andere von Phillips angegebene Flächen derselben Zone auf das Neigungsverhältniß der Fläche D zu beziehen, hat es sich ergeben, daß man seinen Winkelangaben am nächsten kommt, wenn man seine Flächen $c^2 = BA \frac{3}{17}$, und seine Flächen $c^3 = BA \frac{1}{4}$ setzt. Die gegenseitige Neigung der ersteren beträgt dann 61° und 119°, wogegen sie von Phillips zu 60° 56' und 119° 4' angegeben worden; und die Neigung der letzteren, 56° 44' und 123° 16', wogegen sie nach Phillips = 57° 45' und 122° 15' seyn soll.

Von der ersten verticalen Diagonalzone hat Phillips eine Fläche beobachtet, welche von ihm mit a bezeichnet worden. Die von ihm zugleich angegebenen Neigungen stehen aber unter einander so sehr im Widerspruche, daß nicht mit Sicherheit ausgemittelt werden

kann, welchem Verhältnisse sie entspricht. Der von Lévy mit a^{\dagger} bezeichneten Fläche kommt nach meiner Methode das Zeichen $B'A\frac{1}{4}$ zu, und ihre gegenseitige Neigung misst $62^{\circ} 26'$ und $117^{\circ} 34'$.

Die theils von mir, theils von Phillips und Lévy wahrgenommenen Combinationen sind folgende:

$2A. 2B. 4B'B2$ (Fig. 2).

m

$2B. 4BB\frac{1}{2}. 4BA\frac{1}{16}$ (Fig. 3).

n

o

$4E. 4BA\frac{1}{3}$. Einige andere, nicht deutlich ausgebildete Flächen.

$2B'. 4BB'2. 4BB'3. 4D. 4BA\frac{1}{3}$ (Lévy. Pl. L* Fig. 2).

k'

*g*³

*g*²

e'

*e*¹

$2B. 2B'. 4BB'2. 4BB'3. 4D. 4BA\frac{1}{3}$ (Lévy. Pl. L* Fig. 3).

g'

h'

*g*³

*g*²

e'

*e*¹

$2B'. 4BB'2. 4BB'3. 4B'A\frac{1}{3}. 4D. 4BA\frac{1}{3}$ (Lévy. Pl. L* Fig. 4).

h'

*g*³

*g*²

*a*¹

e'

*e*¹

$8P. 2B. 2B'. 4BB'2. 4BB'3. 4B'A\frac{1}{3}. 4D. 4BA\frac{1}{3}$ (Lévy. Pl. L* Fig. 5).

*h*¹

g'

h'

*g*³

*g*²

*a*¹

e'

*e*¹

$4E. 4B'B\frac{1}{3}. 4B'B\frac{1}{3}. 4B'B7. 4D. 4BA\frac{1}{11}. 4BA\frac{1}{4}. 4B'A_x$ (Phillips).

M

g'

*g*²

*g*³

e'

*c*²

*c*³

a

Die Flächen der horizontalen Zone sind sehr gewöhnlich in die Länge gereift, oft tief gefurcht, selten vollkommen eben und spiegelnd. Die übrigen Flächen sind häufiger eben und glatt. Durch die oft sehr stumpfwinkliche Verbindung der Flächen der horizontalen Zone erscheinen diese nicht selten gekrümmt. In ihrer Furchung giebt sich eine Anlage zur Bildung zusammengesetzter Krystallisationen zu erkennen. Ausserdem kommen aber auch, wie Herr Breithaupt bereits angeführt hat, kreuzförmige Zwillings-Krystallisationen, sowohl mit rechtwinkliger, als auch mit schiefwinkliger Verwachsung, wie bei dem Staurolith, vor.

Nach den Flächen E (M bei Phillips) läßt sich das Schilfglaserz ziemlich leicht und vollkommen spalten. Lévy giebt außerdem Blätterdurchgänge nach den Flächen $BB2$ und D an; und nach Breithaupt soll ein

basischer Blätterdurchgang vorhanden seyn. Es ist mir nicht gelungen, diese Blätterdurchgänge wahrzunehmen.

In Krystallen zeigt das Schilfglaserz theils einen muscheligen, theils einen unebenen Bruch; derbe Massen haben nur den letzteren.

Das specifische Gewicht eines Krystalls wurde bei der Temperatur des Wassers von 23° C. = 6,194 gefunden.

Die Härte ist nach der von Mohs angenommenen Scala = 2...2,5.

Das Erz ist wenig spröde;
undurchsichtig;

von einer Farbe, die zwischen stahl- und schwärzlich bleigrau das Mittel hält, stahlgrau anlaufend;
metallisch glänzend; auf den Krystallflächen von verschiedenen Graden der Stärke nach ihrer verschiedenen Glätte; auf den gereiften Flächen zuweilen mit einem Schiller; auf dem muscheligen Bruch von stärkerem Glanz als auf dem unebenen; der Strich nicht merklich verändert.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle entwickelt das Schilfglaserz Schwefelgeruch, setzt Antimonoxyd- und Bleioxyd-Beschlag ab, und hinterläßt ein Silberkorn, welches, mit Borax behandelt, zuweilen eine Kupferreaction wahrnehmen läßt.

II. Chemische Analyse, von Wöhler.

Die Analyse dieses Minerals, welches sich durch das Verhalten vor dem Löthrohre und durch eine vorläufige nähere Untersuchung als ein Doppel-Sulfantimonit von Silber und Blei zu erkennen gab, veranlaßte mich, zunächst einige Versuche über das Verhalten solcher Verbindungen in Wasserstoffgas, bei Glühhitze, anzustellen, um, wo möglich, eine einfachere Bestimmungsmethode des Schwefels darauf gründen zu können. Da Schwefelantimon und Schwefelsilber, für sich in einem

Strome von Wasserstoffgas erhitzt, nach der Beobachtung von H. Rose, ihren ganzen Schwefelgehalt verlieren, so war, zumal bei der bestehenden Affinität zwischen Silber und Antimon, zu erwarten, daß sie sich eben so verhalten würden, wenn sie mit einander verbunden sind. In der That ist dies, wie der Versuch zeigte, mit dem dunkeln Rothgiltigerz (Ag^3Sb) der Fall, dessen Analyse auf diese Weise sehr leicht und sicher auszuführen ist ¹⁾. Sein Schwefelgehalt wird als Schwefelwasserstoffgas vollständig weggeführt. Der Gewichtsverlust des Apparats giebt unmittelbar den Schwefelgehalt. Wollte man ihn controliren, so könnte man das Gas durch eine zweite Röhre leiten, worin durch Wasserstoffgas reducirtes schwammiges Kupfer glühend erhalten wird, dessen Gewichtszunahme nachher die Schwefelmenge geben würde.

Das Rothgiltigerz, auf diese Weise in einer Glaskugel über der großen Spirituslampe in einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgas erhitzt, schmilzt sehr leicht, und veranlaßt sogleich die Bildung von Schwefelwasserstoffgas. Wenn fast aller Schwefel weggeführt ist, entsteht zuletzt eine Art von Silberblick, die Metallkugel wird vollkommen blank, adhärirt nicht mehr am Glase, sondern ist beweglich wie ein Quecksilbertropfen. Das so gebildete Antimonsilber (Ag^3Sb^2) ist fast silberweiß, spröde und krystallinisch. Unterbricht man die Operation, bevor die Bildung von Schwefelwasserstoffgas aufgehört hat, und nimmt nach dem Erkalten die Kugel heraus, so findet man, daß sie aus einer leicht abspringenden, dunkeln Schale von noch unverändertem Rothgiltigerz und einem sich vollkommen blank ablösenden, silberweißen Kerne von ganz schwefelfreiem Antimonsilber besteht, welches letztere also in der unzersetzten Masse, in dem Grade als es sich bildet, untersinkt, ohne sich mit ihr zu vermischen. Das erhaltene Antimon-

1) Auf diese Weise analysirte auch v. Bonsdorff dasselbe (Schweigg. J. XXXIV S. 225).

silber kann nach dem Wägen in derselben Kugel durch trockenes Chlorgas in abdestillirendes Antimonchlorid und zurückbleibendes Chlorsilber weiter zerlegt werden.

Lichtes Rothgiltigerz, die Verbindung des Schwefelsilbers mit Schwefelarsenik, scheint in Wasserstoffgas sowohl den Schwefel, als den ganzen Arsenikgehalt zu verlieren, also auf diese Weise direct den Silbergehalt geben zu können. Zu dem Versuche wurde die Verbindung künstlich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, nach der Formel $\text{Ag}^3 \text{As}$, in einem Glasrohre dargestellt. Die Vereinigung geschah sehr leicht und unter Feuerentwicklung, und das vollkommen geschmolzene Produkt war dem Mineral sehr ähnlich, dunkel cochenillroth, durchscheinend. In Wasserstoffgas geschmolzen, entwich zuerst Schwefelarsenik und nachher Arsenikmetall. In einer gewissen Periode blähte sich die geschmolzene Masse plötzlich zu einer voluminösen, erstarrenden Blase auf. Von nun an, offenbar weil die Masse nicht mehr geschmolzen war, ging die Wegführung des Arsens nur langsam von Statten, und am schwierigsten da, wo die Masse das Glas berührte. Der Versuch wurde unterbrochen, ehe noch das Gas ganz aufgehört hatte Arsenik wegzuführen, und als im Silber, wie das Gewicht auswies, noch 1 Proc. Arsenik enthalten war. Das Silber bildete ein dünnes, weißes Blech, welches vor dem Löthrohre noch Arsenikdampf gab. Indessen ist nicht zu zweifeln, daß bei länger anhaltender und namentlich stärkerer Hitze, alles Arsenik ausgetrieben werden könne.

In Beziehung auf die Analyse des Schilfglaserzes, welches außer Schwefelsilber noch Schwefelblei enthält, war es nun wichtig, zu wissen, ob letzteres, in Verbindung mit Schwefelantimon, durch Wasserstoffgas seinen Schwefelgehalt vollständig verliere, da es, für sich in diesem Gase erhitzt, keinen Schwefel verliert. Es wurde daher Zinkenit (PbSb) in einem Strome von Wasser-

stoffgas geschmolzen erhalten. Es bildete sich sogleich Schwefelwasserstoffgas, und es blieb, wie der Gewichtsverlust auswies, zuletzt schwefelfreies Antimonblei (PbSb) als eine spröde Masse von der weißen Farbe des reinen Antimons zurück. Zuletzt schmolz sie nicht mehr, und dieß war offenbar auch hier die Ursache, warum die letzten Antheile von Schwefel nur sehr schwierig und langsam weggingen. Der Versuch zeigte also, daß Schwefelblei, in Verbindung mit Schwefelantimon, bei höherer Temperatur in Wasserstoffgas den Schwefel verliert, weil an dessen Stelle Antimon tritt. Die Analyse des Schilfglaserzes konnte also mit aller Zuversicht nach dieser Methode begonnen werden, um so mehr, als sich diese Verbindung, wie der Versuch zeigte, selbst noch nach Austreibung alles Schwefels flüssig erhält. Bei der Analyse wurde noch die, bei allen solchen Antimonverbindungen wohl nicht überflüssige Vorsicht gebraucht, eine zweite Stelle der Röhre beständig glühend zu erhalten, um dadurch die Absetzung von Antimon aus dem, stets in geringer Menge sich bildenden Antimonwasserstoffgas zu bewirken.

0,791 Gramm Schilfglaserz, in trockenem Wasserstoffgas geschmolzen, bis keine Spur von Schwefelwasserstoffgas mehr entstand, wogen nachher $=0,643$. Gewichtsverlust oder Schwefelgehalt also $0,148=18,71$ Proc. In einer gewissen Periode der Zersetzung erstarrte die Masse fast ganz, wurde aber nachher, bei derselben Temperatur, wieder vollkommen und rund fließend. Von Arsenik zeigte sich keine Spur.

1,901 Gr.* Schilfglaserz von der zweiten Stufe eben so behandelt, wogen nachher 1,543. Gewichtsverlust oder Schwefelgehalt also 0,358 oder 18,77 Proc.

Die zurückgebliebene Metallkugel von Antimonsilber und Antimonblei, nebst dem sublimirten Antimonspiegel, wurde in einem Gemische von Salpetersäure und Weinsäure aufgelöst, was ohne allen Rückstand geschah. Aus

der sehr verdünnten und heißen Lösung wurde das Silber durch Salzsäure gefällt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumsulfhydrat im Uebermaße versetzt und damit digerirt. Das zurückbleibende schwarze Schwefelblei wurde abfiltrirt und durch Salpetersäure in schwefelsaures Salz verwandelt. Aus der ammoniakalischen Schwefelsalz-Lösung wurde das Schwefelantimon durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und sein Antimongehalt durch Reduction in Wasserstoffgas bestimmt.

0,791 Gr. Schilfglaserz gaben auf diese Art 0,250 geschmolzenes Chlorsilber = 0,188 Silber = 23,76 Proc.

1,901 Gr. gaben 0,554 Chlorsilber = 0,417 Silber = 22,18 Proc.

0,791 Schilfglaserz gaben 0,35 schwefelsaures Bleioxyd = 0,238 Blei = 30,08 Proc., und 0,214 Antimon = 27,05 Proc.

1,901 Schilfglaserz gaben 0,580 Blei = 30,0 Proc. Diese gaben außerdem 0,003 Eisenoxyd und 0,029 Kupferoxyd. Der Antimongehalt wurde hier nicht direct bestimmt, sondern aus dem Verluste berechnet.

Eine dritte Analyse von 0,458 Gr. Schilfglaserz durch Chlorgas, nach der gewöhnlichen Methode, gab 22,85 Proc. Silber und 31,74 Proc. Blei.

Die Resultate dieser drei Analysen sind folgende:

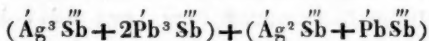
| | I. | II. | III. |
|----------|-------------|---------------|--------|
| Silber | 23,76 | 22,18 | 22,85 |
| Blei | 30,08 | 30,00 | 31,74. |
| Antimon | 27,05 | 27,72 | |
| Schwefel | 18,71 | 18,77 | |
| Eisen | » » | 0,11 | |
| Kupfer | » » | 1,22 | |
| | <hr/> 99,60 | <hr/> 100,00. | |

Die Schwefelmenge der basischen Metalle verhält sich bei der ersten Analyse zur Schwefelmenge des An-

timons = 8,32 : 10,12. Bei der zweiten Analyse ist das Verhältniß = 8,33 : 10,37. Offenbar ist also das Verhältniß wie 8 : 10 oder wie 12 : 15. Hieraus geht folgende empirische Atom-Zusammensetzung hervor: $\text{Ag} + 7\text{Pb} + 10\text{Sb} + 27\text{S}$, was, mit Uebergehung der zufälligen Einmischungen von Eisen und Kupfer in der zweiten Stufe, folgende berechnete Zusammensetzung giebt:

| | Berechnet. | Gefunden (als Mittelzahlen). |
|----------|------------|------------------------------|
| Silber | 23,05 | 22,93 |
| Blei | 30,91 | 30,27 |
| Antimon | 27,50 | 27,38 |
| Schwefel | 18,52 | 18,74 |

Die wahrscheinlichste Zusammensetzungsformel, welche sich hieraus ableiten läßt, ist folgende:



Das Schilfglaserz ist hiernach eine Verbindung von mehreren Sulfantimoniten von Silber und Blei in verschiedenen Graden der Sättigung. Diese Formel scheint um so mehr der wahre Ausdruck der Zusammensetzungsweise zu seyn, als sie, mit Ausnahme von $\overset{\cdot}{\text{Ag}}^2 \overset{'''}{\text{Sb}}$, lauter bekannte, als Mineralien vorkommende Verbindungen enthalten würde. Das erste Glied ist Rothgiltigerz, das zweite das von Boulanger und von Thaulow untersuchte Erz, für welches von Letzterem der Name Boulangerit in Vorschlag gebracht worden, und das vierte Zinkenit. Die Verbindung des dritten Gliedes ist die einzige, welche noch nicht natürlich vorkommend beobachtet worden ist.

XIV. *Bemerkungen über die krystallisirte Jodsäure; von C. Rammelsberg.*

Es scheint bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt gewesen zu seyn, ob die krystallisirte Jodsäure Wasser enthalte, oder nicht; wenigstens sind die Angaben in den Lehrbüchern in diesem Punkte abweichend. Auch hat, so viel mir bekannt ist, Sérullas, welcher die Darstellung dieser Säure im krystallisirten Zustande zuerst beschrieb, keinen Versuch zur Ausmittlung eines Wassergehalts angestellt.

Jodsäure wurde nach Gay-Lussac's Methode aus jodsaurem Baryt und Schwefelsäure dargestellt, und die Flüssigkeit, welche einen ziemlich großen Ueberschuss an Schwefelsäure enthielt, zum Krystallisiren gebracht. Die erhaltenen Krystalle wurden auf porösem Thon von der anhängenden Säure befreit und zur Entfernung anhängender Feuchtigkeit kurze Zeit in eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht.

Ich untersuchte sowohl eine Portion der zuerst angeschossenen undurchsichtigen und nicht erkennbaren Krystalle, als auch die aus der Flüssigkeit später erhaltenen, welche durch ihre Klarheit und erkennbare Form sich von jenen unterschieden. Sie wurden in Wasser gelöst und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, worauf das niedergefallene jodsaure Silberoxyd in einem Versuche durch Schmelzen zu Jodsilber reducirt, im andern auf ein gewogenes Filtrum gebracht, und bei 120° getrocknet wurde.

Beide Versuche gaben das Resultat, daß die *krystallisirte Jodsäure wasserfrei* ist.

Obgleich die Säure, namentlich die letzte Portion, aus einer viel Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit ge-

wonnen war, so enthielt sie doch nur eine sehr kleine Menge derselben, die bei der zweiten Portion 2,94 Proc. ausmachte. Es scheint also auch aus diesen Versuchen in Uebereinstimmung mit denen von Sérullas hervorzugehen, daß die Jodsäure sich nicht mit der Schwefelsäure verbindet, wie dies bekanntlich von Davy angenommen wurde.

XV. *Ueber Metall-Legirungen, besonders über die Legirung aus Kupfer und Zink;*
von Karsten.

(Aus den Berichten der Königl. Preufs. Academie.)

Die unter dem Namen des *Messing* eine häufige Anwendung findende Legirung des Kupfers mit Zink ist längst bekannt, denn so alt die Kenntniß vom Kupfer ist, eben so weit reicht auch die Kunde vom Messing. Erst seit etwa vier Jahrhunderten weiß man indess, daß das Messing eine Legirung aus Kupfer und Zink ist. Als eine aus festen und unabänderlichen Verhältnissen seiner Bestandtheile zusammengesetzte Legirung kann jedoch das Messing nicht betrachtet werden, indem man auf den Messinghütten dem Kupfer um so mehr Zink zuzusetzen pflegt, je reiner beide Metalle von fremden Beimischungen sind. Reines Kupfer kann 1 bis 2½ Proc. Zink im Messing mehr aufnehmen als unreines Kupfer und wird doch noch ein besseres Produkt liefern, als dieses. Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß das verkäufliche Messing aus 71,5 Kupfer und 28,5 Zink, und das sogenannte Rothmessing (der Tomback), welcher gleichfalls auf den Messinghütten dargestellt wird, aus 84,5 Kupfer und 15,5 Zink besteht. Unter allen Legirungen des Kupfers mit Zink, von 6 Mischungsgewichten Kupfer und 1 M. G. Zink an, bis zu gleichen Mischungsgewichten bei-

beider Metalle, giebt es keine Legirung, die grössere Festigkeit besäße, als das gewöhnliche Messing und der Tomback. Die Legirung aus gleichen M. G. beider Metalle ist schon so spröde, dafs sie sich unter den Walzen und unter den Hämmern nicht mehr zu Blechen ausdehnen läfst, ohne durch starke Risse unbrauchbar zu werden. Die reine messinggelbe Farbe scheint gewissermassen in Verbindung mit der Festigkeit derjenigen Metallgemische zu stehen, bei denen das Verhältnifs des Zinkes zum Kupfer grösser wird, als es im Messing vorhanden ist. Die röthliche Farbe des Rothmessings läfst sich aus dem überwiegend vorwaltenden Verhältnifs des Kupfers erklären, welches seine eigenthümliche rothe Farbe geltend macht. Aber diese rothe Farbe der Legirungen kommt wieder viel stärker zum Vorschein, wenn das Verhältnifs des Zinkes zum Kupfer grösser wird als bei dem Messing. Bei einem Verhältnifs von 1 M. G. Zink zu 2 M. G. Kupfer (das Messing besteht etwa aus 2 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer) tritt die rothe Farbe der Legirung schon stark hervor und bei gleichen Mischungsgewichten beider Metalle ist sie am lebhaftesten. Dafs eine Legirung aus 50 Theilen Kupfer und 50 Theilen Zink bedeutend dunkler ist und ungleich mehr Roth in der Färbung zeigt, als ein aus 80 Theilen Kupfer und 20 Theilen Zink zusammengesetztes Metallgemisch, verdient alle Aufmerksamkeit und entbehrt einer genügenden Erklärung. Merkwürdig ist das chemisch-elektrische Verhalten dieser Legirungen. Alle Legirungen aus Kupfer und Zink, in welchen nicht mehr Zink als 1 M. G. desselben mit 1 M. G. Kupfer verbunden ist, scheinen sich gegen Säuren, sowohl für sich, als in der galvanischen Kette, nicht anders zu verhalten, als reines Kupfer. Schwerlich hätte man erwarten können, dafs das Zink seinen ausgezeichnet starken elektrisch positiven Charakter auch dann noch gänzlich zu verlieren scheint, wenn es nur mit einem gleichen M. G. Kupfer verbunden ist.

Nach der gewöhnlichen Annahme hätte die Auflösbarkeit des Zinks in Säuren, durch die Verbindung mit Kupfer, besonders wenn letzteres nicht in größerer Menge als in gleichen M. G. beider Metalle vorhanden ist, sogar erhöht werden müssen, weil sich das Kupfer in Combination mit dem Zink ausgezeichnet negativ verhält. Aber alle diese Legirungen reagiren gar nicht auf die Kupfersalze und lösen sich in den Säuren entweder gar nicht, oder gänzlich, aber niemals theilweise auf; sie verhalten sich wie reines Kupfer und der Zinkgehalt der Legirung bleibt, wenn er auch bis zu 50 Proc. steigt, ganz unthätig.

Unter den Legirungen aus Zink und Kupfer, bei denen das Zink den vorwaltenden Bestandtheil ausmacht, giebt es keine einzige, die hinreichende Festigkeit zur Bearbeitung unter den Walzen und Hämmern besäße. Alle Legirungen, von 11 M. G. Zink und 10 M. G. Kupfer an, bis zu denen aus 9 M. G. Zink und 1 M. G. Kupfer, sind so spröde, daß sie zum Theil nicht einmal zum Guß, oder zur Darstellung von gegossenen Waaren brauchbar sind. Den höchsten Grad der Sprödigkeit besitzen die Gemische aus $1\frac{1}{2}$ und aus 2 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer. Diese Gemische haben muschliche Bruchflächen und sehen Schwefelmetallen ähnlicher als einem Gemisch aus zwei Metallen. Das Kupfer scheint seinen färbenden Einfluß noch bis zu dem Verhältniß von 1 M. G. zu $1\frac{1}{2}$ M. G. Zink zu äußern; dann aber, und vielleicht noch etwas früher, verschwindet die röthliche Färbung gänzlich und wird durch eine blaugraue verdrängt.

Die Legirungen, in denen das Verhältniß der gleichen Mischungsgewichte beider Metalle durch einen größeren Zinkgehalt derselben überschritten ist, verhalten sich ganz anders als die vorigen zu den Säuren und zu den Kupfersalzen. Sie zersetzen die letzteren und ändern sich dabei ganz in Kupfer um. In den Säuren, in

welchen das Kupfer und die Legirungen bis zu gleichem M. G. von Kupfer und Zink nicht aufgelöst werden, lösen sich die Legirungen auf, jedoch in dem Verhältniß langsamer und schwieriger, je größer der Kupfergehalt ist. Weil die Legirungen aber auf die Kupfersalze reagiren, so schlagen sie das von den Säuren mit aufgelöste Kupfer wieder nieder. Wenn daher weniger Säure angewendet wird, als zur Auflösung der Legirung erforderlich ist, oder wenn die Auflösung in einer Säure stattfindet, welche das Kupfer nicht angreift, so giebt im ersten Fall die Legirung so viel Zink ab, als zum Niederschlagen des aufgelösten Kupfers erforderlich ist, und im letzten Fall bleibt der ganze Kupfergehalt der Legirung als ein braunrothes Pulver, ohne metallischen Glanz, so vollständig zurück, daß sich in der Flüssigkeit keine Spur von Kupfer auffinden läßt. Aus dem Verhalten aller dieser Legirungen läßt sich der Schluß ziehen, daß sie wahre chemische Verbindungen und nicht etwa Gemenge von einer bestimmten Legirung mit dem im Ueberschuß vorhandenen Metall sind. Alle Gemische, die nur etwas mehr als 1 M. G. Zink zu 1 M. G. Kupfer enthalten, würden, wenn sie Gemenge wären, von den Säuren, namentlich von der Schwefelsäure und von der Salzsäure, nur theilweise aufgelöst werden können. Die Säuren würden den Ueberschuß an Zink auflösen und die nach einem bestimmten Verhältniß zusammengesetzte, in der Säure unauflösliche Legirung zurücklassen müssen. Eben so würden die Gemische die Kupfersalze nur theilweise, nämlich insofern als sie einen Ueberschuß an Zink enthalten, zersetzen können. Aber die Auflösung dort und die Zersetzung hier, sind ganz vollständig. Es ist immer merkwürdig, daß die verdünnte Schwefelsäure, welche das Kupfer gar nicht angreift, eine vollständige Auflösung in Metallmischungen mit Zink bewirkt, in welchen über 24 Proc. Kupfer enthalten sind. Es ist nicht zweifelhaft, daß bei der unter dem Namen der Schei-

dung durch die Quart bewirkten Scheidung des Goldes vom Silber durch Salpetersäure, ein ähnliches Verhalten der Gold- und Silber-Legirungen zur Salpetersäure stattfindet, wie die Legirungen von Kupfer und Zink zur Schwefelsäure darbieten. Dafs dort die Salpetersäure durch das Gold von der Einwirkung auf das Silber, so wie hier die Schwefelsäure durch das Kupfer von der Einwirkung auf das Zink, auf eine rein mechanische Weise abgehalten würde, wenn die Mischung dort zu wenig Silber und hier zu wenig Zink enthält, ist eine Erklärungsart, die jetzt schwerlich mehr befriedigen kann.

Die Kupfersalze werden von den Legirungen aus Kupfer und Zink nicht zersetzt, so lange dieselben keinen gröfseren Zinkgehalt haben, als derjenige ist, welcher den gleichen M. G. beider Metalle entspricht. Aber bei einem nur unbedeutend gröfseren Zinkgehalt tritt sogleich die Reduction der Kupfersalze ein, und diese hört nicht etwa auf, wenn die Legirung einige Zeit lang wirksam gewesen ist, sondern sie schreitet so lange fort, bis die Legirung vollständig zerlegt ist. Wäre das Metallgemisch bei diesem Procefs nur durch den überschüssigen Gehalt an Zink wirksam, so würde ein Zeitpunkt eintreten müssen, wo die Legirung zu dem Verhältnifs von gleichen M. G. Zink und Kupfer gelangt ist, also zu einem Verhältnifs, bei welchem, wenn es ursprünglich vorhanden ist, eine Einwirkung auf die Kupfersalze gar nicht mehr stattfindet. Diefs Verhalten der Kupfer- und Zink-Legirungen gab Veranlassung zu der Untersuchung, ob Legirungen aus anderen Metallen vielleicht ein ähnliches Gesetz befolgen möchten. Es fand sich, dafs Legirungen von Kupfer und Silber die Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd nicht zersetzen, wenn der Silbergehalt der Legirung etwa 78 Proc. oder darüber beträgt. Das Kupfer, welches bekanntlich das salpetersaure Silberoxyd mit derselben Heftigkeit zersetzt, mit welcher das Kupfervitriol durch Zink zerlegt wird, verhält sich ganz unthä-

tig in den Legirungen mit Silber, so lange es nicht in einem größeren Verhältniß als in dem von 22 Proc. in der Metallmischung vorhanden ist. Geht der Kupfergehalt des Silbers über dieß Verhältniß hinaus, so tritt die Reduction des Silbers aus der salpetersauren Auflösung sogleich ein, jedoch um so schwieriger und langsamer, je ärmer an Kupfer die Legirung ist. Diese wird dabei in derselben Art vollständig zersetzt, in welcher es bei den Legirungen von Kupfer und Zink mit den Kupfersalzen der Fall ist, so daß das legirte Silber die Zerlegung des salpetersauren Silberoxyds immer noch bewirkt, wenn die Legirung auch schon ungleich mehr als 78 Proc. Silber enthält, insofern dieß Verhältniß nur kein ursprüngliches gewesen ist. Eine Legirung aus gleichen Mischungsgewichten Silber und Kupfer besteht aber aus etwa 77,2 Proc. Silber und 22,8 Kupfer, so daß sich die Legirungen aus Silber und Kupfer zu den Silbersalzen genau so verhalten, wie die Legirungen aus Zink und Kupfer zu den Kupfersalzen.

Sehr wahrscheinlich wird sich bei allen Verbindungen von zwei Metallen, besonders von solchen, die in einem starken elektrischen Gegensatz zu einander stehen, allgemein das Verhalten zeigen, daß das eine Metall in der Legirung, bis zu einem gewissen und bestimmten Mischungsverhältniß, das andere gegen die Einwirkung derjenigen Säuren schützt, in denen das eine von beiden nicht auflöslich ist; daß bei einem jenes Verhältniß übersteigenden Gehalt des in der Säure auflöslichen Metalles, auch das andere von der Säure mit aufgenommen wird, und daß die Salze, welche das negativere Metall mit den Säuren bildet, von dem positiveren Metall in der Legirung, bis zu einem gewissen Mischungsverhältniß mit dem negativen Metall, gar nicht zersetzt werden, daß aber über dieses Verhältniß hinaus, die Zersetzung der Salze durch das positivere Metall dergestalt eintritt, daß die Legirung selbst vollständig dabei zerlegt wird.

Auffallend ist der Einfluss, den sehr geringe Beimischungen von anderen Metallen auf die Festigkeit eines Metalles zu äußern vermögen. Sehr geringe Beimischungen von Kupfer, Blei, Eisen, Quecksilber und Zinn vermindern die Festigkeit des Zinks in einem mehr oder weniger bedeutenden Grade, und beschleunigen oder verzögern die Auflösung in Säuren. Sehr wenig Kupfer und sehr wenig Eisen dem Zink beigemischt, beschleunigen die Auflösung. Nächst dem Quecksilber vermindert besonders das Blei die Auflösbarkeit des Zinks in verdünnter Schwefelsäure. Weil das im Handel vorkommende Zink fast niemals ganz frei von einem Bleigehalt ist, so eignet sich das ungereinigte Zink zum Voltaschen Apparat in der Regel besser, als das in Schwefelsäure schneller auflöslliche gereinigte Zink.

XVI. Untersuchung eines gediegenen Eisens vom Ost - Ufer des großen Fischflusses in Süd-Afrika; von J. F. W. Herschel.

Die angewandte Probe wurde mit verdünnter Salpetersäure digerirt, und da die Auflösung des Eisens bald in Stocken gerieth, die Flüssigkeit eingedampft, wieder aufgelöst, eingedampft und so fort drei Mal behandelt. Da auch jetzt keine klare Lösung in salpetersaurem Wasser erfolgte, wurde salpetersaures Bleioxyd zugesetzt und dieses durch Schwefelsäure wiederum gefällt. Dadurch wurde alles schwebende Eisenoxyd mit niedergerissen, und eine klare grüne Flüssigkeit erhalten, die, nach Fällung des noch aufgelösten Eisens durch kohlensauren Kalk, 4,61 Proc. der Probe an Nickel lieferte. Diefs vom Capt. Alexander entdeckte, und merkwürdiger Weise über einen bedeutenden Landstrich zerstreute Eisen ist demnach meteorisches (*Phil. Mag. S. III V. XIV p. 32*).

XVII. *Ueber das schwefelsaure Schwefelchlorid;
von Heinrich Rose.*

Die interessante Ansicht des Hrn. Walter ¹⁾, das chromsaure Chromchlorid, $\text{CrCl}^3 + 2\ddot{\text{Cr}}$, wie eine Chromsäure zu betrachten, in welcher ein Atom Sauerstoff durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt sey, veranlafte mich, das schwefelsaure Schwefelchlorid einigen Untersuchungen zu unterwerfen, in der Absicht, um zu sehen, ob jene Ansicht auch auf diese Verbindung ausgedehnt, und ob dasselbe in eine dem chromsauren Chromchlorid analoge Verbindung verwandelt werden könne.

Man kann das schwefelsaure Schwefelchlorid, $\text{S}\ddot{\text{Cl}}^3 + 5\ddot{\text{S}}$, als eine Verbindung betrachten, deren Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{\text{S}}\ddot{\text{Cl}} + \ddot{\text{S}}$, oder, was das nämliche ist, durch $\text{S} + \frac{1}{2}\text{Cl} + 2\frac{1}{2}\text{O}$ ausgedrückt werden kann, das heifst als eine Schwefelsäure, in welcher $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff durch $\frac{1}{2}$ Doppelatom Chlor ersetzt ist. Durch Entziehung von Schwefelsäure, oder durch Hinzufügung von Chlor und Entziehung eines Aequivalents von Sauerstoff, würde diese Chlorschwefelsäure in eine andere umgewandelt werden können, welche der Chlorchromsäure analog zusammengesetzt wäre.

Ich übergofs in einer Retorte geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium mit reinem schwefelsauren Schwefelchlorid. Beide verbanden sich unter nicht sehr starker Erwärmung zu einer festen Masse, welche sehr viel Aehnlichkeit mit der Verbindung hat, welche Chlornatrium bildet, wenn dasselbe den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure in der Kälte ausgesetzt wird ²⁾. Die entstandene Verbindung war durchscheinend, und rauchte

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIII S. 154.

2) Ebendas., Bd. XXXVIII S. 117.

nicht, wie das schwefelsaure Schwefelchlorid allein. Wurde dieselbe erhitzt, so destillirte eine Flüssigkeit über, die sehr stark nach Chlor roch, und endlich bei stärkerer Hitze entwickelte sich ein sehr deutlicher Geruch nach schweflichter Säure. — Die in der Retorte zurückbleibende Salzmasse gab mit Wasser eine Auflösung, die Lackmuspapier stark röthete, und starke Niederschläge sowohl durch Chlorbaryum-, als auch durch salpetersaure Silberoxydauflösung hervorbrachte. Sie bestand also aus saurem schwefelsauren Natron und aus nicht zersetztem Chlornatrium.

Wurde die abdestillirte Flüssigkeit, welche sehr stark nach Chlor roch und eine grünlich-gelbliche Farbe hatte, einer neuen Destillation unterworfen, so fing sie schon bei einer Temperatur von 25° C. an zu schäumen. Bei 112° kochte sie scheinbar stark und entfärbte sich, aber bei dieser Temperatur ging noch wenig tropfbar Flüssiges über; das Schäumen und Kochen rührte nur vom Entweichen des aufgelösten Chlorgases her. Erst bei noch höherer Temperatur destillirte eine farblose Flüssigkeit über, die einen beständigen Kochpunkt bei 145° hatte, und reines unzersetztes schwefelsaures Schwefelchlorid war.

Das Chlornatrium hatte sich daher bei höherer Temperatur durch das schwefelsaure Schwefelchlorid, wie durch wasserfreie Schwefelsäure zersetzt. Ersterem war indessen hierbei nicht, wie ich hoffte, Schwefelsäure entzogen worden, sondern der Schwefel von dem in der Verbindung enthaltenen Schwefelchlorid war wie das Natrium im Chlornatrium durch die Schwefelsäure oxydirt worden, so daß nur schweflichte Säure und Chlorgas außer einer großen Menge der unzersetzten Verbindung entwichen.

Einen eben so ungünstigen Erfolg hatte ich, als ich durch das schwefelsaure Schwefelchlorid sehr lange Chlorgas leitete. Es löste wohl davon auf, bildete aber damit

eine Flüssigkeit, welche sich von der nicht unterschied, die durch Destillation von der aus Chlornatrium und schwefelsaurem Schwefelchlorid gebildeten Masse erhalten worden war.

Es schien mir nach diesen Versuchen wahrscheinlicher, daß dem schwefelsauren Schwefelchlorid vielleicht leichter noch Chlor, als Sauerstoff entzogen werden könne. Ich hatte nämlich die Erfahrung gemacht, daß die Verbindung durch eine Temperatur, welche beträchtlich höher als die ist, bei welcher sie kocht und sich verflüchtigt, zersetzt werden könne. Ich leitete daher die Dämpfe des schwefelsauren Schwefelchlorids durch eine Glasröhre, die bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt worden war. Es entwickelte sich dabei Chlorgas, und wohl auch schweflichte Säure, welche aber, wie dies immer der Fall ist, bei Gegenwart des ersteren nicht durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Die erhaltene Flüssigkeit setzte, mit Wasser vermischt, wohl einige, aber nicht so viele öartige Tropfen ab, wie unter gleichen Umständen das reine schwefelsaure Schwefelchlorid. Bei der Analyse erhielt ich aus 1,146 Gr. 1,158 Gr. Chlorsilber und 2,518 Gr. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 24,92 Proc. Chlor und 30,31 Proc. Schwefel.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden die Dämpfe einer größeren Menge des schwefelsauren Schwefelchlorids einer stärkeren Hitze ausgesetzt. 1,7445 Gr. der erhaltenen Flüssigkeit gaben 1,300 Gr. Chlorsilber und 4,138 Gr. schwefelsaure Baryterde, was 18,38 Proc. Chlor und 32,22 Proc. Schwefel in der Verbindung entspricht.

Das Verhältniß des Chlors zum Sauerstoff in den erhaltenen Verbindungen entspricht keinem einfachen Verhältniß zwischen Schwefelchlorid und Schwefelsäure. Eine Verbindung von 1 At. Schwefelchlorid mit 7 At. Schwefelsäure ($\text{S}\text{Cl}^3 + 7\text{S}$) würde 26,36 Proc. Chlor und 31,95 Proc. Schwefel enthalten; eine Verbindung von 1 At.

Schwefelchlorid mit 8 At. Schwefelsäure (welche einer Schwefelsäure entsprechen würde, in welcher $\frac{1}{3}$ At. Sauerstoff durch $\frac{1}{3}$ Doppelatom Chlor ersetzt wäre, $3S + Cl + 8O$), enthält 23,98 Proc. Chlor und 32,69 Proc. Schwefel, welche Verhältnisse nicht mit dem übereinstimmen, das bei der Analyse von einer der zersetzten Flüssigkeiten erhalten worden war.

Das Verhältniß zwischen Schwefel und Chlor in der beim zweiten Versuche erhaltenen Verbindung entspricht ebenfalls nicht einem bestimmten Verhältnisse zwischen Schwefelchlorid und Schwefelsäure, denn eine Verbindung von 1 At. Schwefelchlorid mit 11 At. Schwefelsäure, die einer Schwefelsäure entspricht, in welcher $\frac{1}{4}$ At. Sauerstoff durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt worden ist ($S + \frac{1}{4}Cl + 2\frac{3}{4}O$), enthält zwar 18,86 Proc. Chlor, was zwar ziemlich mit dem durch die Analyse der Verbindung erhaltenen Chlorgehalt übereinstimmt, aber 34,29 Proc. Schwefel, was wiederum von dem durch die Analyse erhaltenen Schwefelgehalt abweicht.

Ich zersetzte darauf die Dämpfe einer sehr beträchtlichen Menge von schwefelsaurem Schwefelchlorid bei einer noch mehr erhöhten Temperatur. Sie wurden durch eine 3 bis 4 Fufs lange Röhre von sehr schwer schmelzbarem deutschem Glase geleitet, die so stark erhitzt wurde, dafs das Glas anfang weich zu werden. In dem erhaltenen Destillat, das während des Versuches sehr kalt erhalten wurde, setzte sich viel krystallinische wasserfreie Schwefelsäure ab. Als es einer Destillation unterworfen wurde, fing es schon bei 25 bis 30° an zu schäumen, aber es entwickelte sich bei dieser Temperatur nur Chlorgas, und später destillirte wasserfreie Schwefelsäure über. Die Flüssigkeit kochte bei 50° ruhig, aber der Kochpunkt stieg bei fortgesetzter Destillation und war bei keiner Periode derselben beständig. Es fanden überhaupt ganz dieselben Erscheinungen statt, welche eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure im schwefelsauren Schwefel-

chlorid bei der Destillation zeigt, und die ich in meiner früheren Abhandlung beschrieben habe ¹⁾).

Dafs es mir nicht gelang, dem schwefelsauren Schwefelchlorid einen Theil des Sauerstoffs oder des Chlors zu entziehen, und dasselbe in eine dem chromsauren Chromchlorid analoge Verbindung zu verwandeln, ist freilich noch kein Beweis gegen die Ansicht, es als eine Schwefelsäure zu betrachten, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt worden ist. Es schien mir aber interessant, das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung zu bestimmen, was wegen der Beständigkeit des Kochpunkts derselben gut geschehen konnte.

Bei dieser Bestimmung erhitze ich die Verbindung in einem Bade von Chlorzink in einer Glaskugel bis ungefähr zu 200° C. Die angewandte Methode war wesentlich die von Dumas. Die Berechnung, wobei auf alle Umstände, auch auf die Ausdehnung des Glases Rücksicht genommen wurde, geschah nach der Formel, welche Poggendorff dafür gegeben hat ²⁾.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

| Zahl der Versuche. | Gewicht der mit atmosphärischer Luft gefüllten Glaskugel. | Gewicht der mit Dampf gefüllten Glaskugel. | Temperatur beim Zerschmelzen. | Temperatur d. Luft. | Corrigirter Barometerstand. | Volumen der Glaskugel. | Rückständige atmosphärische Luft. | Berechnetes specifische Gewicht. |
|--------------------|---|--|-------------------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | Grammen. | Grammen. | | | Milli-meter. | Cub.-Centim. | Cub.-Centim. | |
| I. | 33,0225 | 33,576 | 203°,75 C. | 22°,5 C. | 758 | 271,8 | 2,8 | 4,44 |
| II. | 34,361 | 35,0715 | 197,5 | 22,1 | 758,1 | 315,2 | 1,2 | 4,585 |
| III. | 34,299 | 34,927 | 217 | 23,7 | 754,6 | 317 | 6,15 | 4,465 |
| IV. | 33,963 | 34,487 | 205 | 22,5 | 754,9 | 319 | 42 | 4,329 |
| V. | 32,675 | 33,216 | 198,7 | 21,2 | 756,8 | 272 | 20,85 | 4,586 |

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIV S. 299.

2) Dessen Annalen, Bd. XXXI S. 454.

Bei den ersten beiden Versuchen wurde die Erhitzung der Kugel auf gewöhnliche Weise nur kurze Zeit unterhalten; bei den folgenden drei Versuchen hingegen fand dies aus Gründen, die weiter unten werden angegeben werden, lange Zeit, ungefähr 2 Stunden von Erhitzung des Chlorzinkbades an gerechnet, statt. Mit besonderer Sorgfalt wurde der dritte Versuch ausgeführt, weshalb auch bei demselben, obgleich die Erhitzung der Kugel bei einer steigenden hohen Temperatur sehr lange unterhalten wurde, weit weniger atmosphärische Luft im Dampfe sich fand, als im 5ten und besonders im 4ten Versuch, dessen Resultat auch am meisten von dem der anderen abweicht.

Das berechnete specifische Gewicht des Dampfes vom schwefelsauren Schwefelchlorid ist im Mittel von 5 Versuchen daher 4,481.

Nach der Analyse des schwefelsauren Schwefelchlorids besteht 1 Atom desselben aus 5 Atomen wasserfreier Schwefelsäure und aus 1 At. des noch nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorids SCl^3 . Im Ganzen besteht es daher aus 6 einfachen At. Chlor, 6 At. Schwefel und 15 At. Sauerstoff. Das specifische Gewicht von

| | |
|--|---------|
| 6 Vol. Chlor (entsprechend 6 At.) | =14,642 |
| 2 Vol. Schwefel (entsprechend 6 At.) | =13,308 |
| 15 Vol. Sauerstoff (entsprechend 15 At.) | =16,539 |
| | <hr/> |
| | 44,489 |

Aber $44,489 = 10 \times 4,4489$ Gr. Diese Zahl stimmt daher mit dem Resultate der Versuche überein, wenn man annimmt, daß in der Verbindung 23 Vol. zu 10 condensirt sind. Jedes Atom derselben entspricht 10 Vol. Dampf, ein Verhältniß, das durchaus nicht unwahrscheinlich ist, obgleich es sonst noch nicht bei einer Verbindung vorgekommen ist.

Nach Mitscherlich's Wägung des Dampfes der wasserfreien Schwefelsäure ist derselbe 2,7629 ¹); und

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX S. 197.

ein Volum derselben entspricht 2 Atomen. In dem nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorid ist $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefeldampf (1 At. entsprechend) mit 6 Vol. Chlor verbunden; das Verdichtungsverhältniß desselben ist uns indessen unbekannt; 1 At. desselben kann 2, 3, 4 oder 6 Vol. entsprechen. Nehmen wir in demselben ein ähnliches Verdichtungsverhältniß, wie im flüssigen Chlorphosphor und Chlorarsenik an, die ebenfalls 6 Vol. Chlor enthalten, freilich indessen nicht mit $\frac{1}{3}$, sondern nach Dumas mit 1 Vol. Phosphor- und Arsenikdampf, so könnte 1 At. Schwefelchlorid 4 Vol. entsprechen, ein Verhältniß, das namentlich bei organischen Verbindungen das gewöhnlichste ist. Dann sind:

| | |
|--|---------|
| 10 Vol. Schwefelsäure (entspr. 5 At.) | =27,629 |
| 4 Vol. (?) Schwefelchlorid (entspr. 1 At.) | =16,860 |
| <hr/> | |
| 14 Vol. condensirt zu 10 | 44,489. |

Nehmen wir hingegen an, daß, gemäß der Walter'schen Ansicht, das schwefelsaure Schwefelchlorid eine Schwefelsäure wäre, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt wäre ($S + \frac{1}{2}Cl + 2\frac{1}{2}O$), so wäre:

| | |
|--|--------|
| $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefel (entspr. 1 Atom) | =2,218 |
| 1 Vol. Chlor | =2,440 |
| $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff | =2,756 |
| <hr/> | |
| | 7,414. |

Man mag nun irgend ein wahrscheinliches Verdichtungsverhältniß hiervon annehmen, so stimmt die erhaltene Zahl nicht mit dem gefundenen Resultate. Denn weder, wenn keine Condensation stattfände, noch wenn alle Volume der Verbindung sich zu 2, oder $1\frac{1}{2}$ Vol. condensirt hätten, in welchen Fällen das specifische Gewicht des Dampfes 3,707 oder 4,94 wäre, würde dasselbe mit dem gefundenen übereinstimmen.

Diese Folgerungen bestimmen mich, das schwefelsaure Schwefelchlorid wie bisher für eine Verbindung

von Schwefelsäure und einem noch nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorid zu halten, und nicht der Ansicht des Hrn. Walter, so scharfsinnig diese auch ist, zu folgen. Aus Analogie müßte man dann auch die analogen Verbindungen der Chrom-, Wolfram- und Molybdänsäure mit den diesen Säuren entsprechenden Chloriden nicht für Säuren halten, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist.

Man kann indessen gegen die Richtigkeit des von mir gefundenen Resultats insofern Zweifel erheben, als man den Dampf der Verbindung, dessen Gewicht ich bestimmte, für zersetzt halten könnte, da das schwefelsaure Schwefelchlorid, wie ich oben gezeigt habe, bei einer Temperatur, die höher als der Kochpunkt desselben ist, zersetzt wird. Es muß indessen diese Temperatur bedeutend hoch seyn und sich dem Rothglühen nähern, wenn die erwähnte Zersetzung eintreten soll. Um indessen in dieser Hinsicht jeden Zweifel zu heben, wurde, wie diess schon oben bemerkt wurde, der Dampf bei den letzten drei Versuchen sehr lange bei der Temperatur, die 54 bis 72° höher als der Kochpunkt der Verbindung war, erhitzt, darauf nach dem Zuschmelzen und Wägen der Glaskugel, dieselbe mit Wasser gefüllt, und die Auflösung der Untersuchung unterworfen.

Bei dem dritten der oben angeführten Versuche erhielt ich aus der Auflösung des Dampfes 1,314 Gr. Chlorsilber und 2,203 Gr. schwefelsaure Baryterde. Berechnet man nach den oben angeführten Angaben das absolute Gewicht des Dampfes auf die Weise, daß man zu dem Gewichtsunterschiede zwischen der mit Dampf angefüllt gewesenen, und der mit atmosphärischer Luft angefüllten Glaskugel das Gewicht der atmosphärischen Luft, welche durch den Dampf aus der Glaskugel ausgetrieben worden ist, hinzufügt (auf Temperatur und Barometerstand, wie dieselben beim Wägen stattfanden, berechnet),

so erhält man 0,998 Gr., und diese würden in Hundert zusammengesetzt seyn aus:

| | |
|------------|---------|
| Chlor | 32,48 |
| Schwefel | 30,45 |
| Sauerstoff | 37,07 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Man sieht hieraus, dafs durch die Temperatur, bis zu welcher der Dampf der Verbindung erhitzt worden, die Zusammensetzung der Verbindung nicht verändert worden war, denn diese gefundene Zusammensetzung stimmt sehr gut mit der berechneten des schwefelsauren Schwefelchlorids überein.

Es sey mir erlaubt, hier noch einige Bemerkungen über eine blaue Verbindung des Chlorschwefels mit der wasserfreien Schwefelsäure anzuführen, deren ich früher nur flüchtig Erwähnung gethan ¹⁾, und welche entsteht, wenn sehr wenig Chlorschwefel mit sehr viel wasserfreier Schwefelsäure in Berührung kommt. Steigen, wenn man Nordhäuser rauchende Schwefelsäure erhitzt, und die Dämpfe derselben in ein Glas, das Chlorschwefel enthält, leitet, die Dämpfe des letzteren in den Hals der Retorte, so bilden sie hier blaue Tropfen, die indessen verschwinden, wenn die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure anfangen sich stärker zu entwickeln, und die blauen Tropfen in den Chlorschwefel überführen. Man kann die blaue Verbindung erhalten, wenn man in sehr wenig Chlorschwefel sehr viel Schwefelsäure im wasserfreien Zustande leitet. Sie ist gewöhnlich wegen des grofsen Ueberschusses der wasserfreien Schwefelsäure fest, kann indessen auch flüssig erhalten werden, wenn der Ueberschufs der letzteren nicht zu grofs ist. Die

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIV S. 293.

Verbindung ist nicht beständig, und durch's Erhitzen wird sie unter Entwicklung von schweflichter Säure in eine Mischung von schwefelsaurem Schwefelchlorid mit vieler überschüssiger Schwefelsäure verwandelt.

Ich habe in einer früheren Abhandlung gezeigt, dafs, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in Chlorschwefel leitet, die erhaltene Flüssigkeit wie eine Auflösung der ersteren im letzteren betrachtet werden mufs; wenigstens beim Gefrierpunkt des Wassers entwickelt sich daraus noch keine schweflichte Säure, und selbst wenn sie Schwefelsäure im Uebermaafs enthält, behält sie die dem Chlorschwefel eigenthümlichen Eigenschaften; denn mit Wasser vermischt, bildet sich ausser Schwefelsäure und Chlорwasserstoffsäure unterschweflichte Säure. Erst bei der Destillation erzeugt sich aus dieser Auflösung unter Entwicklung von schweflichter Säure das schwefelsaure Schwefelchlorid. — In einer anderen Abhandlung ¹⁾ suchte ich es wahrscheinlich zu machen, dafs der gewöhnliche Chlorschwefel, selbst wenn man durch denselben lange Chlorgas hat streichen lassen, wahrscheinlich nur eine Auflösung von Schwefel in einem bisher nicht isolirt dargestellten Chloride des Schwefels sey, dessen Zusammensetzung durch die Formel $S\text{Cl}^2$ bezeichnet werden könne. Dieser in dem Chloride aufgelöste Schwefel ist es, welcher einer Auflösung von viel wasserfreier Schwefelsäure in wenig Chlorschwefel die blaue Farbe ertheilt, denn bekanntlich verbindet sich Schwefel mit sehr viel wasserfreier Schwefelsäure zu einer blauen Auflösung. Enthält dieselbe mehr Schwefel, so ist die Farbe derselben braun, und diese Farbe hat auch eine Auflösung, wenn Chlorschwefel mit weniger wasserfreier Schwefelsäure behandelt worden ist, die jedoch noch immer bei dieser Farbe der Auflösung im grofsen Ueberschufs vorhanden seyn kann, so dafs bei der Destillation derselben ausser
schwe-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 542.

schwefelsaurem Schwefelchlorid noch wasserfreie Schwefelsäure überdestillirt.

Ich glaube, daß die Darstellung dieser blauen Verbindung der Hypothese, den gewöhnlichen Chlorschwefel als eine Auflösung von Schwefel im Schwefelchlorid SCl_2 zu betrachten, noch mehr Wahrscheinlichkeit giebt.

Die Bereitung des schwefelsauren Schwefelchlorids, wie ich sie in meiner früheren Abhandlung angegeben habe, ist außerordentlich langwierig und mühsam. Es gehört eine außerordentlich große Menge von wasserfreier Schwefelsäure dazu, um eine gewisse Menge von Chlorschwefel beim Erhitzen in schwefelsaures Schwefelchlorid zu verwandeln. Bei den früheren Bereitungen sah ich sorgsam darauf, daß die hinzugeleitete Schwefelsäure vollkommen wasserfrei sey. Später habe ich mich überzeugt, daß dies nicht unumgänglich nothwendig ist, und daß man die Verbindung am einfachsten auf die Weise bereiten kann, daß man Chlorschwefel unmittelbar mit guter Nordhäuser Schwefelsäure mengt, und das Gemenge einer Destillation unterwirft. Es ist vorthailhaft, einen Chlorschwefel anzuwenden, durch welchen man längere Zeit hat Chlorgas strömen lassen; man vermengt diesen mit dem 20- bis 30fachen Volum von rauchender Schwefelsäure. In dem Gemenge verliert, wenn der Chlorschwefel vorwaltend ist, die Schwefelsäure ihre rauchende Eigenschaft und färbt sich dunkelbraun; nach einiger Zeit sondert sich gewöhnlich eine dünne Schicht von etwas hellerer Farbe ab, die auf dem Gemenge schwimmt. Man unterwirft das Gemenge der Destillation bei sehr geringer Hitze; unter starker Entwicklung von schweflichter Säure destillirt zuerst der überschüssige Chlorschwefel ab, darauf das schwefelsaure Schwefelchlorid, und es bleibt das zweite Hydrat (englische Schwefelsäure) in der Retorte zurück. Ich habe ge-

wöhnlich die Destillation so lange fortgesetzt, daß die rückständige Schwefelsäure, mit Wasser vermischt, nicht mehr auf Silberoxydauflösung reagirte.

Hat man den Chlorschwefel mit einem Ueberschuß von Nordhäuser Schwefelsäure gemengt, so destillirt, unter Entwicklung von schweflichter Säure, wasserfreie Schwefelsäure mit schwefelsaurem Schwefelchlorid über.

Man kann in beiden Fällen nicht vermeiden, wenn man nichts vom schwefelsauren Schwefelchlorid, verlieren will, daß mit den Dämpfen desselben nicht auch Dämpfe von Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigen, doch ist die Menge desselben nicht sehr bedeutend, da zwischen dem Kochpunkt des schwefelsauren Schwefelchlorids und dem des Schwefelsäurehydrats ein sehr großer Unterschied ist. Wenn man das auf beschriebene Art erhaltene schwefelsaure Schwefelchlorid einer Destillation unterwirft, so kocht dasselbe wegen des Gehalts an Schwefelsäurehydrat erst bei einer höheren Temperatur als die reine Verbindung, oft erst bei 165° C. Durch vorsichtige und erneuerte Destillationen kann man es indessen vom Schwefelsäurehydrat trennen, und nun einen beständigen Kochpunkt erhalten.

Vermischt man einen Chlorschwefel, der viel überschüssigen Schwefel aufgelöst enthält, mit Nordhäuser Schwefelsäure, so scheiden sich gelbe ölarartige Tropfen auf der Oberfläche des Gemenges aus, und unterwirft man dasselbe zur Gewinnung des schwefelsauren Schwefelchlorids der Destillation, so vereinigen sich diese Tropfen, gehen endlich auf den Boden der Flüssigkeit, und erstarren beim Erkalten des zurückbleibenden Schwefelsäurehydrats zu gelbem, sehr reinem Schwefel.

Nachdem diese Bemerkungen schon aufgeschrieben worden waren, ersah ich aus den *Comptes rendus (seconde semestre 1838 N. 21 S. 895)*, daß es Regnault

geglückt sey, die Verbindung $S+2O+Cl$ darzustellen, deren Darstellung aus dem schwefelsauren Schwefelchlorid mir nicht glückte. Er erhielt sie durch Mischung von Chlorgas, schweflichtsaurem und ölbildendem Gase gemeinschaftlich mit der sogenannten holländischen Flüssigkeit.

XVIII. *Apparat zur Analyse organischer Substanzen; von Hrn. Hefs.*

(Aus dem *Bulletin scientifique* der Petersburger Akademie; vom Hrn. Verfasser übersandt.)

Vor einem Jahre beschrieb ich in Poggendorff's Annalen (Bd. XXXXI S. 198) eine Weingeistlampe, deren ich mich, statt des Kohlenfeuers, zur Analyse organischer Substanzen bediene. Diese Beschreibung war indess nicht von einem die Dimensionen genau angegebenden Maassstabe begleitet, und konnte daher den Personen, welche dieselbe construiren wollten, schwerlich das Probiren ersparen. Deshalb glaube ich sie in allem ihrem Detail und mit allen seither an ihr angebrachten Verbesserungen wiederholen zu müssen.

Fig. 14 Taf. II zeigt den Apparat in vollständiger Aufstellung. Er besteht, wie man sieht, aus einem Tisch, getragen von zwei Ständern, welche an der Wand des Zimmers befestigt sind. Der Tisch ist in Fugen eingelassen, und von Gegengewichten gehalten, so dafs man ihn durch einen leichten Druck mit den Fingern nach Belieben während der Operation heben und senken kann.

Auf diesem Tisch sieht man zwei quadratische Träger aus Eisen, bestimmt die Verbrennungsröhre zu tragen. Fig. 5 zeigt einen dieser Träger in Detail, und Fig. 6 das auf diesem sitzende Stück für sich. Man denke sich dieses Stück fortgenommen; man legt dann auf die Träger eine Rinne von ziemlich starkem Eisen-

blech, die dazu dient, die Verbrennungsröhre vor zu heftiger Wirkung der Flamme, und somit vor dem Bersten und Entstalten zu schützen. Nachdem diese Röhre in die Rinne gelegt ist, setzt man die Stücke Fig. 6 darauf. Sie dienen als Stützen für eine Eisenstange von $\frac{3}{8}$ Zoll Dicke, welche die in Fig. 14 genügend angegebenen Schornsteine von Blech trägt. Bei der Operation ist die Flamme, ihrer ganzen Länge nach, von dergleichen Schornsteinen umgeben. Man hat sie von verschiedener Länge, von 3, 4 und 6 Zoll. Ohne Schornstein würde die Lampe keine Wirkung thun.

Rechts sieht man ferner das zur Auffangung des Wassers dienende Rohr voll Chlorcalcium und den Liebig'schen Kali-Apparat zur Aufsaugung der Kohlensäure.

Links sieht man ein gläsernes Gasometer. Es faßt 2 bis 3000 Cubikcentimeter und ist mit reinem Sauerstoff gefüllt. Zur gröfseren Sicherheit streicht das Gas durch einen Kali-Apparat, welcher zugleich die Geschwindigkeit des Stromes anzeigt; dann geht es, zur Trocknung, durch ein Rohr voll Chlorcalcium, und von dort in die Verbrennungsröhre. Die unter der letzteren Röhre stehende Lampe ist von verzinnem Eisenblech. Messing darf wegen seiner grofsen Wärmeleitung nicht angewandt werden.

Fig. 11 stellt einen Verticalschnitt der Lampe vor. Die Dimensionen dieser Figur sind, wie bei 8, 9, 10, linear genommen, die Hälften der wirklichen. Man erblickt daselbst den Theil *a*; diefs ist eine an beiden Seiten abgeplattete und oben halb offene Röhre. An die beiden platten Seiten sind zwei Wände *bb* geklebt (gelöthet). Zwischen diese Wände stellt man die Docthalter, welche von zwei Dimensionen sind, wie Fig. 8 und 10. Fig. 9 stellt ihre gewöhnliche Dicke dar. Man versieht sie mit einem platten, gewebten Docht, welchen man doppelt nimmt. Er mufs die Docthalter gut ausfüllen und $\frac{3}{8}$ Zoll herausragen. Die Rinne zur Aufnahme

der Dochthalter steht durch ein Seitenrohr in Verbindung mit einem Trichter, in welchem man eine Flasche mit Weingeist umkehrt. Ein auf der Verbindungsröhre senkrecht errichtetes Glasrohr zeigt die Höhe des Weingeistes in der Lampe an. Für gewöhnlich muß er die Rinne bis zur halben Höhe ausfüllen. Der Docht taucht also mit dem unteren Theil in den Alkohol. Die Rinne muß gerade so breit seyn, daß man die Dochthalter bequem, ohne alle Anstrengung darin verschieben kann; andererseits darf sie auch nicht zu weit seyn, damit die Döchte nicht wackeln.

Wir besitzen eigentlich nur eine Analysir-Methode: die Verbrennung. Sie läßt sich auf verschiedene Weisen ausführen, und allgemein ist man darüber einverstanden, daß es kein ausschließliches, in allen Fällen gleich zweckmäßiges Verfahren gebe. Dieser Apparat eignet sich besonders gut für langsam und schwer verbrennliche Substanzen, wie Harze, Fette, Flüssigkeiten und besonders starre Substanzen von mäßiger Flüchtigkeit.

Gewöhnlich verfahre ich folgendermaßen: Fig. 12 stellt das Verbrennungsrohr für sich dar. Kupferdrehspähne, so fein, daß sie ein wolliges Ansehen haben, werden geglüht. Man macht einen Wulst aus ihnen und steckt diesen fast bis zur Mitte der Röhre hinein. Dann stellt man das Rohr aufrecht, verschließt es unten durch einen Pfropf, bringt noch rothglühendes Kupferoxyd hinein, setzt einen zweiten Kupferwulst darauf und verschließt durch einen Pfropf. Nachdem das Kupferoxyd so weit erkaltet ist, daß man es handhaben kann, rüttelt man es, damit es hinlänglichen Raum, etwa ein Viertel der Länge des Verbrennungsrohrs, für die Verbrennungsproducte übrig lasse. Dann schiebt man einen Glasnachen hinein, wie er von Hrn. Liebig in seiner Anleitung zur Analyse organischer Substanzen beschrieben worden ist, und welcher die zu verbrennenden Substanzen enthält. Durch einen Kupferwulst stellt man den

Nacheu fest. Nachdem man die Röhre an ihren Ort gebracht hat, macht man Feuer fast unter der ganzen Länge des Kupferoxyds, und wenn man glaubt dieß sey hinreichend erhitzt (was bald geschieht), so fügt man noch einen Docht hinzu. Darauf stellt man auch zwei unter den hinteren Wulst. Die zu verbrennende Substanz befindet sich solchergestalt zwischen zwei Wärmequellen; sie verkohlt oder verflüchtigt sich, je nach ihrer Natur; man nähert das Feuer, je nachdem es die Substanz trägt. Ein oder zwei Proben sind hinreichend für Jedermann, der schon eine Vorstellung von der Analyse hat. Ich bemerke nur, daß der Sauerstoffstrom immer sehr langsam gehen muß. Die Weingeistmenge, welche dieser Apparat erfordert, beträgt im Durchschnitt ein Liter für jede Analyse. Es giebt Substanzen die nur ein halbes Liter erfordern; andere dagegen gegen anderthalb und das je nach der Schnelligkeit, mit der man arbeiten will.

Endlich bemerke ich, daß man allgemein gegen die Verbrennung in Sauerstoff eingewandt hat, sie sey auf stickstoffhaltige Substanzen nicht anwendbar. Wahr ist's, daß diese Substanzen mehr Umsicht erfordern; allein sie geben, bis auf wenige, nicht so leicht zur Bildung von Stickstoffoxyd Anlaß, daß sie die Anwendung von Sauerstoff verhindern. Will man den Stickstoff bestimmen, so ersetzt man das Gasometer und den ersten Kali-Apparat durch einen Apparat zur Entwicklung eines Stroms von Kohlensäure. Construiert man diesen Apparat nach Art des Apparats vom Dr. Mohr ¹⁾ für Wasserstoff, so erzeugt man einen Gasstrom so stark oder so schwach wie man will. Nach vollständiger Vertreibung der Luft aus dem Apparat sammelt man alles entwichene Gas in

1) Siehe *Bullet. scientif. T. IV p. 1* die Analyse des *Uroxin's* (*Aloxantin's* der HH. Liebig und Wöhler) von Hrn. Fritzsche, eine Analyse, die nichts zu wünschen übrig läßt.

Kalilauge, welche die Kohlensäure absorbirt und das Stickgas vollständig zurückliefs.

Unnöthig ist die Bemerkung, dafs man sich dieses Apparats bedienen kann, selbst wenn man keine Anwendung vom Sauerstoff machen, sondern auf gewöhnliche Weise mit einer an einem Ende verschlossenen Röhre operiren wollte.

XIX. *Ueber eine auf Wiesen gebildete lederartige Substanz. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. L. M. Kersten.*

Freiberg, 16. Oct. 1838.

— Ich übersende Ihnen anliegend ein interessantes vegetabilisches Naturproduct, welches eine täuschende Aehnlichkeit mit weifsem geglättetem Handschuhleder zeigt, und sich auf einer Wiese, oberhalb des Drabthammers bei Schwarzenberg im Erzgebirge, im Laufe dieses Sommers, gebildet hat. Es wurde daselbst von Hrn. Fin. Prok. Lindner gefunden.

Auf dem stehenden Wasser dieser Wiese erzeugte sich nämlich eine schleimige grüne Substanz, welche sich, nachdem das Wasser langsam abgezogen worden, auf dem Grase absetzte, daselbst austrocknete, sich völlig entfärbte und endlich von diesem in grofsen Stücken abgezogen werden konnte. — Dieses natürliche Product gleicht, wie Sie sehen werden, auf seiner äufseren Fläche weichem geglättetem Handschuhleder oder geschmeidigem feinem Papier, ist etwas glänzend, sanft anzufühlen und von der Festigkeit gewöhnlichen weifsen Druckpapiers. Auf seiner unteren Fläche, welche auf dem Wasser ruhte, hat es eine lebhaft grüne Farbe, und man

unterscheidet noch deutlich grüne Blätter, aus denen der lederähnliche Ueberzug entstand. Ich glaube, daß ein Botaniker die Species, zu der sie gehören, noch bestimmen könnte.

Mit der beschriebenen lederähnlichen Substanz habe ich, nachdem sie von der grünen Innenfläche abgezogen worden war, folgende Versuche angestellt.

Die Substanz entzündet sich sehr leicht, brennt mit wachsgelber Flamme, und hinterläßt eine blaß röthliche, rauh anzufühlende, leichte Asche. — Beim Erhitzen in einer kleinen Retorte entwickelt sie weißse dicke Dämpfe, dann einen Geruch nach verbranntem Papier und gleichzeitig setzen sich Tropfen von gelbem empyreumatischen Oel an den Retortenhals ab. Etwas später entbindet sich stark sauer reagirendes Wasser, welches, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampft. Auf dem Boden der Retorte bleibt eine leichte Kohle zurück.

Wasser, absoluter Alkohol, Aether, Salpetersäure und Königswasser äußern keine Wirkung auf diese Substanz, lösen nichts daraus auf und auch bei dem Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten verändert sie ihren Aggregatzustand nicht. — Eine Lösung von Kalihydrat löst die Substanz zu einer bräunlichen schleimigen Flüssigkeit auf. Kaustisches Ammoniak äußert anfangs nur eine schwache Einwirkung auf diese Substanz. Erst nach einigen Tagen schwillt sie auf, erhält das Ansehen von nassem Druckpapier und wird theilweise zerstört.

Wird die Substanz mit Kalihydrat allmählig erhitzt und das sich entbindende Gas in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geleitet, so entsteht kein schwarzer Niederschlag; auch bemerkt man keine weißen Nebel, wenn man das Gas mit einem Glasstab, welcher in Essigsäure getaucht ist, in Berührung bringt. — Hieraus folgt, daß sich bei der Verbrennung der Substanz kein Ammoniak bildet, die Substanz daher keinen oder nur sehr wenig Stickstoff enthalten dürfte. — Die

Asche, welche nach dem Verbrennen der Substanz zurückbleibt, färbt, weder für sich noch mit Schwefelsäure befeuchtet, den blauen Dunst der Löthrohrflamme, und löst sich leicht in Borax zu einem in der Wärme tief gelben, erkaltet blafsgelben Glase auf. Mit Phosphorsalz liefert sie, unter Hinterlassung eines Skelettes von Kieselerde, eine blafsgelbe Perle. — Mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen, bildet die Asche eine intensiv grüne Masse. — Sie reagirt nicht alkalisch, braust nicht mit Säuren, und giebt an das Wasser, sowohl in der Kälte, als Wärme, keine auflöslichen Salze ab.

Sonach besteht die Asche der fraglichen Substanz wesentlich aus Kieselerde, Mangan- und Eisenoxyd; sie selbst aber scheint ein Aggregat von Blättern zu seyn, aus denen das Blattgrün, der Extractivstoff, so wie die übrigen organischen Substanzen durch einen organischen Proceß völlig verschwunden sind. Ich werde suchen die Umstände kennen zu lernen, unter denen diese vollständige Entfärbung des Holzstoffes der Blätter vor sich ging, indem dieß auch in *technischer* Beziehung nicht ohne Interesse seyn dürfte.

Nachschrift von Ehrenberg.

Die sehr dankenswerthe Aufmerksamkeit des Hrn. Prof. Kersten auf diese lederartige Substanz brachte mir den schon in dem größeren Infusorienwerk S. 119 von mir berührten Gegenstand wieder näher, und erinnert allzu lebhaft an das Meteorpapier von Curland, als daß ich nicht sogleich mich mit demselben mikroskopisch beschäftigen mochte. Was das obige Schwarzenberger Wiesenleder anlangt, so besteht es mikroskopisch völlig deutlich aus *Conserva capillaris*, *Conserva punctalis* und *Oscillatoria limosa*, welche zusammen einen dichten, oben von der Sonne ausgebleichten Filz bilden, der ei-

nige abgefallene Baumblätter und Grashalme einschließt. Zwischen diesen Conferven liegen zerstreut zahlreiche Kieselinfusorien, besonders *Fragilarien* und *Meridion vernale*. Ich habe 16 verschiedene, 6 *Generibus* angehörige Arten solcher Kieselinfusorien darin beobachtet, überdies noch 3 Arten von Infusorien mit häutigen Panzern und vertrocknete Wasserälchen (*Anguillula fluviatilis*) gefunden. Im Ganzen 20 verschiedene Arten. Die Kieselerde erklärt sich dadurch vollständig, auch ein Theil des Eisengehaltes, aber ein anderer Theil des letzteren und Mangan mag in dem wenigen Staube seyn, welcher neben den Infusorien zwischen den Conferven als unförmliche Partikelchen liegt. Umständlicher habe ich über das Meteorpapier von 1686 in der Academie der Wissenschaften einen Vortrag gehalten, und auch dieses ähnlich zusammengesetzt gefunden.

Durch die Correspondenz des Hrn. Prof. H. Rose mit Hrn. v. Berzelius und besondere Freundlichkeit des letzteren erhielt ich später auch die Ueberreste der von Grotthufs an Herrn Berzelius gesandten schwarzen papierartigen Meteor-Substanz in demselben von Grotthufs beschriebenen Päckchen. Erkennbare kleine Sämereyen oder Pflanzenblätter sind auch in diesen Fragmenten nicht enthalten; dagegen ist es ebenfalls dieselbe Conferve sammt denselben Infusorien-Arten, welche diese wie die früher untersuchte Masse zusammensetzen, deren schwarze Farbe durch kein Verkohlen erzeugt ist. Ueberdies sandte Hr. Berzelius ein Stück einer dem chinesischen Seidenpapier ähnlichen gelblichen Substanz, welche sich (ob neuerlich, ob vor alten Zeiten, ist nicht gesagt) am ausgetrockneten Rande eines Sees in Schweden gebildet hatte. Diese papierartige Masse ist ganz aus wieder einer anderen Conferve des süßen Wassers, *Oedogonium vesicatum* Link (*Conserva vesicata* Agardh) gebildet, zwischen der sehr vieler Blütenstaub von Fichten und auch Infusorien liegen.

XX. Ueber das im Jahre 1686 in Curland vom
Himmel gefallene Meteorpapier;
von C. G. Ehrenberg.

(Aus den Berichten der K. Preufs. Academie.)

Am 31. Januar 1686 fiel beim Dorfe *Rauden* in Curland mit heftigem Schneegestöber eine große Masse einer papierartigen schwarzen Substanz aus der Luft; man sah sie fallen, und fand sie nach Tische an Orten, wo die beschäftigten Arbeiter vor Tische nichts Aehnliches gesehen hatten. Diese 1686 und 1688 umständlich beschriebene und abgebildete Meteorsubstanz war neuerlich von Hrn. v. Grotthufs, nach einer chemischen Analyse, wiederholt für Meteor Masse gehalten worden, den angegebenen Nickelhalt hatte aber Hr. v. Berzelius, der sie ebenfalls analysirte, nicht erkannt, und Hr. v. Grotthufs widerrief ihn dann selbst. In Chladni's Werke über die Meteore ist sie aufgeführt und auch in Nees von Esenbeck's reichem Nachtrage, in R. Brown's bot. Schriften ist sie als Aërophyt angemerkt. Hr. E. untersuchte diese Substanz, von welcher etwas auf dem Königl. Mineralien Cabinet (auch in Chladni's Sammlung) befindlich ist, mikroskopisch. Sie besteht danach völlig deutlich aus dicht verfilzter *Conserva crispata*, Spuren eines *Nostoc* und aus bis 29 wohl erhaltenen Infusorien-Arten, von denen nur 3 in dem größeren Infusorien-Werke noch nicht erwähnt, aber wohl auch schon bei Berlin lebend vorgekommen sind, überdies auch aus Schalen der *Daphnia Pulex*? Von den 29 Infusorien-Arten sind nur 8 kieselschalige, die übrigen weich oder mit häutigem Panzer. Mehrere der ausgezeichnetsten sehr seltenen Bacillarien sind darin häufig. Diese Infusorien haben sich nun 152 Jahre erhalten. Die

Masse kann durch Sturm aus einer curländischen Niederung abgehoben und nur weggeführt, aber auch aus einer sehr fernen Gegend gekommen seyn, da selbst aus dem Mexicanischen Amerika Hr. Carl Ehrenberg die bei Berlin lebenden Formen eingesandt hat. In der Substanz liegende fremde Saamen, Baumblätter und andere dergl. Dinge würden, bei weiterer Untersuchung grösserer Mengen, solche Zweifel entscheiden. Die vielen inländischen Infusorien und die SchaaLEN der gemeinen *Daphnia Pulex* scheinen dafür zu sprechen, daß ihr Vaterland weder die Atmosphäre noch Amerika, sondern wohl doch Ostpreussen oder Curland war. — Die Substanz und die Abbildungen aller Bestandtheile derselben wurden vorgezeigt.

XXI. *Sturm auf Isle de France.*

Der Sturm, welcher am 6. März 1836 Isle de France verwüstete und sich auch bis zur Insel Bourbon erstreckte, hat auf den Dünen an der Küste der ersten Insel bleibende Spuren seines Daseyns hinterlassen. Er hat nämlich diese Dünen, die ganz aus Korallensand bestehen, 20 bis 25 Fufs hoch, und mit Pflanzen bekleidet sind, durch den in die Luft geführten Sand fast überall um 8 bis 10 Zoll *erhöht*. Regen befestigten darauf diesen Sand und erweckten bald eine neue Vegetation; diese Thatsache macht die Bildung und Vergrößerung der Dünen begreiflich. Bei diesem Sturm stand das Barometer zu *Flacq*, fast im Niveau des Meeres, auf 316 P. Lin., und zugleich fielen 7,5 P. Zoll Regen. — In 88 Tagen, vom April bis August fielen 240 Lin. Regen, 125 bei Tage, 115 bei Nacht. (*Bibl. univ. T. XIII p. 190.*)

XXII. *Auffindung der Lagerstätte des Sonnensteines 1831 an der Selenga in Sibirien;*

von Dr. Karl Gustav Fiedler,

K. S. Bergcommissair aus Dresden.

Wenn man Werchne-Udinsk verlassen und die Selenga passirt hat, um sich nach Irkutzk zu begeben, so führt bald der Weg längs dem rechten Ufer des Flusses an steilen Felsen, unter welchen einige einzelne Häuser stehen, vorüber. Man sieht hier mehrere ziemlich seigere Gänge, welche sich durch ihre Weisse ¹⁾ von dem schwarzen basaltischen Gestein, welches sie durchsetzen, auszeichnen; ich untersuchte die nächsten, ob sie wohl erzührend seyn möchten, fand aber, daß sie bloß aus nelkenbraunem Feldspath, zuweilen mit ein wenig Quarz verwachsen, bestanden ²⁾. Als ich mich über die Art des Feldspathes unterrichten wollte, und einen der unter einander verwachsenen Feldspathkrystalle betrachtete, so bemerkte ich auf seinen Theilungsflächen einen schönen Goldschimmer, und war erfreut den Sonnenstein endlich an seiner Lagerstätte gefunden zu haben ³⁾.

Es ist rein unmöglich diese Lagerstätten nicht wieder aufzufinden, wenn ich auch die Entfernung von Werchne-Udinsk nicht genau angeben kann, und mir

1) Sie rührt von einem äußerst zarten weißen Ueberzug kohlensauren Kalks her; an einzelnen Stellen ist auch der Feldspath etwas weißlich. F.

2) Selten zeigt sich hin und wieder ein kleiner Punkt Magneteisenstein oder etwas brauner Sphen. F.

3) Man vermuthete ihn in Ostindien. Es waren nur wenig Probestücke davon vorhanden, als: ein kleiner Ringstein in der Edelsteinsammlung Sr. Majestät der Kaiserin von Rußland; ein Paar Ringsteine in der van der Null'schen Sammlung in Wien; ein Säbelgriff des Pascha Ali von Janina. F.

der Name der dort stehenden Häuser entfallen ist. Da wo man bei ihnen vorbei ist, kommt man an einen Thorweg von Stangen, welcher den Weg sperrt; ganz dicht dabei streichen einige kleine Gangtrümmer dieses Feldspathes von einigen Zollen Mächtigkeit am Felsen herab, so dafs man mit dem Wagen heranfahren und den Sonnenstein mit der Hand aus dem Wagen erreichen könnte. Die einbrechende Dunkelheit hielt mich ab, die anderen dieser analogen Gänge zu untersuchen.

Der Sonnenstein ist zwar, wo er zu Tage aussteht, stark zerklüftet, so dafs es schwer hält gröfsere, zusammenhängende, reine Parthieen herauszuschneiden, die jedoch immer noch schöner sind, als die in der Van der Null'schen Sammlung als grofse Seltenheit betrachteten Stücke. Jedoch ist nicht zu zweifeln, dafs wenn man tiefer in's frische Gebirg brechen wird, sich auch zusammenhängendere Stücke finden werden, welche, der nicht unbedeutenden Mächtigkeit der Gänge nach, zu Vasen von wenigstens ein Paar Fufs Höhe dienen können, die schön und auch nicht ohne Werth seyn würden, da schon ein Ringstein bisher so selten und theuer war.

Ueber diesen Feldspath ist noch zu bemerken, dafs er seinen Goldschimmer der Vulkanität verdankt, in welcher er entstand.

Noch glaube ich nicht unbemerkt lassen zu dürfen, dafs in einigen Sammlungen schöne Avanturine unter dem Namen Sonnenstein aufbewahrt werden.

Haüy giebt *Tom. II p. 607, 3* an, dafs sich an den Ufern des weissen Meeres Feldspath avanturiné finde, und es gelang dem Feuereifer für alles vaterländisch Interessante und Nützliche, dem wirklichen Geh. Rath Hrn. v. Perowsky auf Settowatoi Ostrow (die Sattel-Insel) kleine Parthieen Feldspath aufsprengen zu lassen, wo in einer trüben, weifslichen, durchschimmernden Masse unregelmäfsig zerstreute, goldartig schimmernde Theile sich zeigen. Bei dem Sonnenstein hin-

gegen erscheinen unzählige, dicht an einander gereihete Goldflitterchen, in Ebenen parallel der Haupt-Theilungsfläche, so dafs das Stück, was, in veränderter Richtung gehalten, braun aussieht, in die richtige Lage gebracht plötzlich, vergoldet aussieht, was eine überraschende schöne Wirkung hervorbringt. Jedoch gehört Sonnenschein oder wenigstens helles Kerzenlicht dazu, wenn der Sonnenstein in goldnem Glanze schimmern soll.

Der wirkliche Staatsrath Hr. v. Struve in Hamburg zeigte mir ein kleines angeschliffenes Stück Feldspath, das mit einer Etiquette von Fredriksvärn in Norwegen versehen war, wo es sich einmal einzeln gefunden haben soll; es sah dem sibirischen Sonnenstein ganz ähnlich.

Die Stücke, welche bisher, wie erwähnt, vom Sonnenstein vorhanden waren, wurden daher, wie sich jetzt nachweisen läfst, durch reisende Kaufleute als Geröll in der Selenga gefunden, mitgebracht; ich sah selbst ein solches Geröll, was angeschliffen war. Es pflegen häufig die von der chinesischen Gränze kommenden Kaufleute, welche alle die Selenga passiren und bei der Lagerstätte des Sonnensteins vorbei reisen müssen, von dort mancherlei ganz wunderlich, man kann sagen chinesisch gezeichnete Gesteine ¹⁾ mitzubringen; sie sind auf alles aufmerksam, und nehmen alle Steine mit, die ihnen auf fallen, und von denen sie erwarten, dafs sie geschliffen hübsch aussehen werden ²⁾.

1) Siehe meinen Bericht über die Zinnsteingruben am Onon, am Schluss in Karsten's Archiv für Bergbau. F.

2) Da bei meiner Ankunft in St. Petersburg im Spätherbst 1832 das letzte Dampfboot mich zur Abreise aufforderte, so übergab ich meine Entdeckung der K. Min. Gesellschaft daselbst, nebst Proben, um beides an der edelsten Stelle niederzulegen. F.

XXIII. Einige Worte über das Jablonnoi-Chrebet (das Apfelgebirge) ¹⁾; von Demselben.

In der Abhandlung über den Diaspor etc. in diesen Annalen, Jahrg. 1832, Stück 6 S. 333, erwähnte ich des Jablonnoi-Chrebet; leider war es mir nicht vergönnt, es näher zu untersuchen, doch kann ich nicht umbin auf diesen gewiss wichtigen Gebirgszug aufmerksam zu machen, da er große Aehnlichkeit mit dem Ural hat, mit ihm zwar gegen 570 deutsche Meilen weiter östlich, aber doch in paralleler Richtung streicht, ähnliche Gebirgsarten zeigt und mit ihm von gleichzeitiger Bildung zu seyn scheint. Das Jablonnoi-Chrebet besteht, so viel ich mich erinnere, in der Mitte aus Granit, an dessen beiden Seiten sich Grünstein zeigt; es ist niedrig und verspricht in seinen sumptigen Niederungen Goldalluvionen zu enthalten. In den tiefen Wasserriesen an der Ostseite findet sich Schliech. Zwischen dem Ural und dem Jablonnoi-Chrebet, ziemlich in der Mitte, liegt ein ähnlich streichender Gebirgszug des Altai, in welchem sich schon i. J. 1836 Spuren von Alluvions-Gold zeigten, und der bei näherer Untersuchung in den letzten Jahren sich reich an Gold erwies, und, wie beim Ural, besonders an der östlichen Seite; ein gleiches Verhältniß möchte beim Jablonnoi-Chrebet wohl auch sich finden.

Auch der sich nördlich von Irkutsk, zwischen der Lena und der unteren Angara hinüberziehende Gebirgszug, an dessen westlichem Abhange sich Goldblättchen gefunden haben sollen, verdient eine Berücksichtigung. Man fand ferner in der Stadt Irkutsk bei Brunnengraben, also an der Westseite dieses Gebirges, eine aufgeschwemmte schwache Lage, einige Lachter tief unter der Oberfläche, welche in geringer Menge ganz feine Schüppchen gediegenes Gold und vielen feinen Schliech enthielt, ganz in dem Maasse, wie ihn die Kama vom westlichen Abhange des Urals an 600 Werste weit (in gerader Linie gerechnet) bis in die Nähe von Kasan geführt hat.

1) Dieses Gebirge kommt etwa unter dem 127° östl. Länge aus dem chinesischen Gebiet, und setzt gegen 900 Werst weit gegen NO., macht dann fast einen rechten Winkel gegen O. und erreicht nach 125 Werst die Gränze der Mantschurei, an welcher es dann gegen NO. fortsetzt und die Gränze macht u. s. w.